

## ETCH RESISTANT ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITIONS

Publication number: JP2004506940 (T)

Publication date: 2004-03-04

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- International: G03F7/11; G03F7/004; G03F7/033; G03F7/09; H01L21/027;  
G03F7/11; G03F7/004; G03F7/033; G03F7/09; H01L21/02;  
(IPC1-7): G03F7/11; G03F7/004; G03F7/033; H01L21/027

- European: G03F7/09A

Application number: JP20020520023T 20010817

Priority number(s): US20000226110P 20000817; WO2001US25746 20010817

Also published as:

WO0214954 (A2)  
WO0214954 (A3)  
TW676949 (B)  
AU8500701 (A)  
CN1398362 (A)

Abstract not available for JP 2004506940 (T)

Abstract of corresponding document: WO 0214954 (A2)

The present invention provides new light absorbing compositions suitable for use as an antireflective coating ("ARC") with an overcoated resist layer. ARCs of the invention are etch resistant and that exhibit increased etch rates in standard plasma etchants. Preferred ARCs of the invention have significantly increased oxygen content relative to prior compositions.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特許2004-506940

(P2004-506940A)

(43) 公表日 平成16年3月4日 (2004.3.4)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F 1	テーマコード (参考)		
G 0 3 F 7/11	G 0 3 F 7/11	5 0 3	2 H 0 2 5	
G 0 3 F 7/004	G 0 3 F 7/004	5 0 1	5 F 0 4 6	
G 0 3 F 7/033	G 0 3 F 7/033			
H 0 1 L 21/027	H 0 1 L 21/30	5 7 4		
		審査請求 未請求	予備審査請求 未請求	(全 63 頁)
(21) 出願番号	特願2002-520023 (P2002-520023)	(71) 出願人	596156688	
(86) (22) 出願日	平成13年8月17日 (2001.8.17)		シップレーカンパニー エル エル シー	
(85) 翻訳文提出日	平成14年4月15日 (2002.4.15)		Shipley Company, L. L.	
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/025746		. C.	
(87) 国際公開番号	W02002/014954		アメリカ合衆国 01752 マサチューセツ	
(87) 国際公開日	平成14年2月21日 (2002.2.21)		州 マルボロ フォレスト・ストリート 4	
(31) 優先権主張番号	60/226,110		55	
(32) 優先日	平成12年8月17日 (2000.8.17)		455 Forest Street, M	
(33) 優先権主張国	米国 (US)		arlborough, MA 01752	
			U. S. A	
		(74) 代理人	100102688	
			弁理士 佐伯 憲生	
最終頁に続く				

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐エッチング性反射防止コーティング組成物

## (57) 【要約】

本発明は、上塗りされたレジスト層とともに反射防止塗布物（「ARC」）として使用するのに適した新規な光吸収性組成物を提供する。

本発明のARCは耐エッチング性をもち、標準プラズマエッチング液において増大したエッチング速度を示す。本発明の好ましいARCは、以前の組成物に比較して顕著に増大した酸素含量を持つ。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板の上に、1) 反射防止組成物のコーティング層、および2) 反射防止層の上にフォトリソグラフィのコーティング層を持ち、前記反射防止組成物は少なくとも約30モルパーセントの酸素を含む、基板からなる塗布された基板。

## 【請求項 2】

該反射防止組成物が少なくとも約40モルパーセントの酸素を含む請求項1の塗布された基板。

## 【請求項 3】

該反射防止組成物が少なくとも約50モルパーセントの酸素を含む請求項1の塗布された基板。 10

## 【請求項 4】

該反射防止組成物が少なくとも約60モルパーセントの酸素を含む請求項1の塗布された基板。

## 【請求項 5】

該反射防止組成物が、a) 樹脂、b) 酸または熱的酸発生剤、およびc) 架橋剤を含む請求項1～4のいずれか1項の塗布された基板。

## 【請求項 6】

反射防止組成物がさらに酸素含有添加剤を含む請求項1～5のいずれか1項の塗布された基板。 20

## 【請求項 7】

添加剤が約3,000ダルトンより小さい分子量を持つ請求項6の塗布された基板。

## 【請求項 8】

添加剤が約40モルパーセントの酸素からなる請求項6の塗布された基板。

## 【請求項 9】

添加剤がオリゴマーである請求項6の塗布された基板。

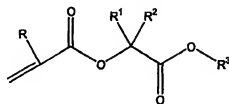
## 【請求項 10】

反射防止コーティング組成物が、重合したアクリレートエステルユニットを含み、該エステル部分は1個以上の酸素原子を含む、樹脂を含有する請求項1～9のいずれか1項の塗布された基板。 30

## 【請求項 11】

該樹脂が下記：

## 【化 1】



(式中、Rは水素またはアルキルであり、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  はおのおの独立に任意に置換したアルキルまたは任意に置換したアルコキシである)のモノマーの重合したユニットを含む請求項10の塗布された基板。

## 【請求項 12】

該反射防止コーティング組成物が、1個以上の酸素原子で置換した1個以上の発色団を含む、請求項1～11のいずれか1項の塗布された基板。

## 【請求項 13】

該発色団がフェニルである請求項 1 2 の塗布された基板。

【請求項 1 4】

フェニルがエステル部分によって置換されている請求項 1 3 の塗布された基板。

【請求項 1 5】

該発色団がアセトキシシチレン、2-ヒドロキシ-3-フェノキシメタクリレート、および2-フェノキシメチルメタクリレートからなる群から選択したモノマーを含む請求項 1 2 の塗布された基板。

【請求項 1 6】

基板の上に、1) 反射防止組成物のコーティング層および2) 該反射防止層を覆うフォトレジスト組成物のコーティング層を持ち、前記反射防止組成物が標準プラズマエッチング液中のフォトレジスト組成物より少なくとも約2.5%大きいエッチング速度を持つ、基板からなる塗布された基板。

10

【請求項 1 7】

該反射防止組成物が標準のプラズマエッチング液中のフォトレジスト組成物より約60%まで大きいエッチング速度をもつ請求項 1 6 の塗布された基板。

【請求項 1 8】

該基板がマイクロエレクトロニクスウエハ、フラットパネルディスプレイ基板、または光學-電子基板である請求項 1 または 1 6 の塗布された基板。

【請求項 1 9】

反射防止組成物が請求項 2 ~ 1 5 のいずれか 1 項の反射防止組成物である請求項 1 の塗布された基板。

20

【請求項 2 0】

基板上にフォトレジストレリーフ画像を形成する方法であって、

(a) 該基板上に反射防止組成物の層を塗布すること、

(b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物層を塗布すること、および

(c) 該フォトレジスト層を活性化照射光に露光することおよび露光したフォトレジスト層を現像することを含み、反射防止組成物が少なくとも約30モルパーセントの酸素を含む方法。

【請求項 2 1】

該反射防止組成物が少なくとも約40モルパーセントの酸素を含む請求項 2 0 の方法。

30

【請求項 2 2】

該反射防止組成物がさらに酸素含有添加剤を含む請求項 2 0 の方法。

【請求項 2 3】

該添加剤が約40モルパーセントの酸素からなる請求項 2 2 の方法。

【請求項 2 4】

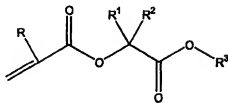
該反射防止コーティング組成物が、重合したアクリレートエステルユニット、1個以上の酸素原子を含むエステル部分を含有する樹脂を含む請求項 2 0 の方法。

【請求項 2 5】

該樹脂が下式：

【化 2】

40



(ここでRは水素またはアルキルであり、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は各々独立的に任意に置換したアルキル、または、任意に置換したアルコキシである)のモノマーの重合したユニットを含む請求項24の方法。

【請求項26】

該反射防止コーティング組成物が1個以上の発色団を持つ樹脂を含み、前記発色団は1個以上の酸素原子で置換されている、請求項20の塗布された基板。

【請求項27】

該発色団がフェニルである請求項26の方法。

【請求項28】

基板の上にフォトレジストレリーフ画像を造るための方法であって、

(a) 該基板の上に反射防止組成物の層と塗布すること、

(b) 該反射防止組成物層の上にフォトレジスト組成物層を塗布すること、および

(c) 該フォトレジスト層を活性化照射光に露光することおよび該露光したフォトレジスト層を現像することからなり、

該反射防止組成物は、標準エッチング液中の該フォトレジスト組成物より少なくとも約25%大きいエッチング速度を持つことを特徴とする方法。

【請求項29】

該反射防止組成物が標準プラズマエッチング液中のフォトレジスト組成物より約60%まで大きいエッチング速度を持つ請求項28の方法。

【請求項30】

反射防止組成物が少なくとも約40モルパーセントの酸素を含む、上塗りされたフォトレジスト組成物とともに使用する反射防止コーティング組成物。

【請求項31】

該反射防止組成物がa) 樹脂、b) 酸または熱的酸発生剤、c) 架橋剤を含む請求項30の反射防止コーティング組成物。

【請求項32】

該反射防止組成物がさらに酸素含有添加剤を含む請求項30の反射防止コーティング組成物。

【請求項33】

該添加剤が約3,000ダルトン未満の分子重を持つ請求項32の反射防止コーティング組成物。

【請求項34】

該添加剤が約40モルパーセントの酸素からなる請求項32の反射防止コーティング組成物。

【請求項35】

該反射防止コーティング組成物が重合したアクリレートエステルユニットを含有し、前記エステル部分は1個以上の酸素原子を含有する、樹脂を含む請求項30の反射防止コーティング組成物。

【請求項36】

該樹脂が下式：

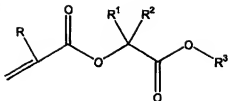
10

20

30

40

## 【化 3】



10

(式中、R は水素またはアルキルであり、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は各々独立的に任意に置換されたアルキルまたは任意に置換されたアルコキシである) のモノマーの重合したユニットを含む請求項 35 の反射防止コーティング組成物。

## 【請求項 37】

該反射防止コーティング組成物が 1 個以上の発色団を持ち、前記発色団は 1 個以上の酸素原子で置換されている、樹脂を含む請求項 30 の反射防止コーティング組成物。

## 【請求項 38】

該発色団がフェニルである請求項 37 の反射防止コーティング組成物。

## 【請求項 39】

反射防止組成物が標準のプラズマエッチング液におけるフォトレジスト組成物より少なくとも約 25% 大きいエッチング速度をもつ上塗りされたフォトレジスト組成物とともに使用する反射防止コーティング組成物。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、基板から上塗りされたフォトレジスト層に戻る露光用照射光の反射を減らす組成物に関する。より具体的には、本発明は、耐エッチング性をもち、かつ標準のプラズマエッチング液中で増大したエッチング速度を示す反射防止用コーティング組成物（「ARC」）に関する。本発明の好ましい ARC は、以前の組成物と比較して顕著に増大した酸素含量を持つ。

30

## 【0002】

## 【従来の技術】

フォトレジストは、画像の基板への転写に使用される感光性フィルムである。フォトレジストのコーティング層は基板上に形成され、ついでフォトレジスト層はフォトマスクを通して活性化照射光の光源に曝される。フォトマスクは、活性化照射光を通過させない領域と活性化照射光を通過させる領域を持つ。活性化照射光への露光は、フォトレジスト被膜の光誘起性化学的变化をもたらし、それによって、フォトレジスト塗布基板にフォトマスクのパターンを転写する。露光の後、フォトレジストを現像すると、基板の選択的加工を可能にするレリーフ画像が得られる。

40

## 【0003】

フォトレジストは、ポジティブに反応するか、またはネガティブに反応する。ネガティブに反応するフォトレジストの大部分では、活性化照射光に露光されるコーティング層部分は、光活性化化合物とフォトレジスト組成物の重合可能試薬との間の反応において、重合するか架橋する。したがって、露光されたコーティング部分は、露光されていない部分よりも現像液への溶解性が小さくなる。ポジティブに反応するフォトレジストの場合、露光された部分は現像溶液への溶解性が増し、一方露光されなかった領域は、現像液への溶解度が比較的小さいままである。フォトレジスト組成物は当業界には公知であり、デフォレスト (Deforest) (『フォトレジストの材料およびプロセス』、McGraw Hill Book Company、ニューヨーク、1975 年、第 2 章) およびモリー

50

ー (Moreay) (『半導体リソグラフィー 原理、実際および材料』、Plenum Press、ニューヨーク、第2章および4章)によって述べられている。フォトレジスト組成物およびその製造法と使用法の教示に関して、両者を参照として本明細書に組み入れる。

#### 【0004】

フォトレジストの主要な用途は、半導体製造においてあり、そこでの目的は、シリコンおよびヒ化ガリウムのような高度に研磨された半導体スライスを、回路機能を遂行する、望ましくはミクロンまたはサブミクロンの形態の電子伝導経路の複雑なマトリックスに変換することである。適切なフォトレジスト加工が、この目的を達成する鍵である。種々のフォトレジスト加工工程の間には強い相互依存性があるが、露光が、高分解能フォトレジスト画像を達成することにおいて、より重要な工程の1つであると考えられる。

#### 【0005】

フォトレジストを露光するために使用される活性化照射光の反射が、しばしばフォトレジスト層に作られる画像の分解能に限界をもたらし、基板/フォトレジスト界面からの照射光の反射が、露光中にフォトレジストに照射光強度のばらつきを起こすことがあり、現像時に不均一なフォトレジスト線幅を生じる。照射光はまた、基板/フォトレジスト界面から、露光の意図されていないフォトレジストの領域に散乱することがあり、この場合も線幅のばらつきを起こす。散乱および反射の量は、通常、領域によって変化するので、更なる線幅の不均一を生じる。

#### 【0006】

活性化照射光の反射はまた、当業界において「定在波効果」として知られていることの一因となる。露光設備のレンズにおける色収差の影響を排除するために、フォトレジスト投影技術においては一般に単色または準単色照射光が使用される。しかしながら、フォトレジスト/基板界面の照射光反射のために、単色または準単色照射光がフォトレジスト露光のために使用されるとき、建設的および破壊的な干渉が特に重要である。そのような場合、反射した光は、入射光と干渉して、フォトレジスト中に定在波を形成する。高度に反射する基板領域の場合に問題が悪化する。なぜなら、大きな振幅の定在波は、波長の短い露出不足のフォトレジストの薄層を生成するからである。露出不足の層はフォトレジストの完全な形成を妨げ、フォトレジストプロフィールにおける端部の鋭さの問題を引き起こすことがある。

#### 【0007】

基板の表面形態のばらつきもまた、分解能を限定する反射問題を引き起こす。基板上のあらゆる画像は、種々の制御できない方向に散乱または反射する妨害照射光を生じて、フォトレジスト現像の一様性に影響を及ぼす。より複雑な電気回路を設計しようとする努力で、基板の表面形態がますます複雑になるにしたがって、反射する照射光の影響がさらに問題となる。たとえば、多くのマイクロエレクトロニクスの基板上で使用される金属の相互接続部は、それらの形態と高い反射率の領域のゆえに特に問題となる。

#### 【0008】

高密度半導体素子に向かう最近の傾向とともに、産業界では、照射光源の波長を、遠紫外 (DUV) 光 (300 nm 以下の波長)、KrFエキシマレーザー光 (248.4 nm)、ArFエキシマレーザー光 (193 nm)、電子ビームおよび軟X線へと短くする動きがある。フォトレジスト被膜に画像転写するために短波長の光を使用することは、一般に、下層にある基板の表面とともに上層のレジスト表面からの反射の増加を結果とした。こうして、より短い波長の使用は、基板表面からの反射の問題を悪化させた。

#### 【0009】

反射された照射光の問題を減らす努力において、基板表面とフォトレジスト被膜層の間にある種の照射光吸収層が挿入された。たとえば、PCT出願公開公報 (WO) 第90/03598号、欧州特許出願公開公報 (EPO) 第0639941 A 1号ならびに米国特許第4,910,122号、第4,370,405号および第4,362,809号参照、これらはすべて、反射防止用 (ハレーション防止用) 組成物およびその使用の教示に関

10

20

30

40

50

する参照によって、本明細書に組み入れる。そのような層は、文献においては反射防止用層すなわちARC (antireflective composition) とも称されてきた。

【0010】

シブレーカンパニーの欧州特許出願第542008 A1号では、樹脂バインダーおよび架橋剤組成物を含む、非常に有用なハレーション防止（反射防止）用組成物が開示されている。更なる非常に有用なARCが、米国特許第5,939,236号および第5,886,102号（いずれもシブレーカンパニーの出願）に開示されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

以前のARC組成物は多くの反射防止用途に有効であることが判明したが、それらの先行組成物はまた若干の潜在的な性能限界を起こす可能性がある。

【0012】

特に、ARCエッチング速度が問題となる。下にあるARC層のプラズマエッチング（それによって基板（たとえばマイクロエレクトロニクスウエハ）表面が露出される）の間に、プラズマエッチング剤は、上にある現像されたフォトリソマスクをも除去する。露出した基板表面の加工の間にARCが完全に機能した後でも、リソマスクの有効な厚さは残らなければならない。しかしながら、ARC層を除去するのに必要な時間が長くなるにしたがって、フォトリソマスクの分解の度合いも増加する。これは、非常に望ましくない。

【0013】

フォトリソ分解は、できるだけ薄いフォトリソ層の使用を可能にするために、最小にしなければならない。パターンの入った画像の最大解像度を提供するために、ますます薄いリソ層が必要とされる。ARCエッチングの間にUFTLが重要であるならば、有効な厚さのリソマスクがエッチング工程の終了時点で残っているように厚いリソ層が塗布されなければならない。

【0014】

したがって、上塗りされたフォトリソ層とともに使用する、新規な反射防止用コーティング組成物を持つことが望ましい。より速いエッチング速度によってフォトリソ分解を最小にする新規な反射防止用コーティング組成物を持つことが特に望ましい。

【0015】

【課題を解決するための手段】

我々は、標準のプラズマエッチング液において増大したエッチング速度を示す新規な反射防止用コーティング剤（「ARC」）を発見した。実際、本発明のARCは、エッチング中のリソマスク分解が顕著に小さくなるような、増大したエッチング速度を示す。

【0016】

本発明のARCは、通常、以前のARC組成物と比較して顕著に増加した酸素含量を持つ。本発明の好ましいARCは、少なくとも約5ないし少なくとも約50モルパーセントの酸素を含む。本発明の特に好ましいARCは、少なくとも約30モルパーセントの酸素、より望ましくは約40モルパーセントの酸素、より望ましくは約50モルパーセント、最も望ましくは約60モルパーセントの酸素を含む。このような増加した酸素含量は、いろいろな方法によって達成することができる。

【0017】

本発明の第一の好ましい側面においては、反射防止組成物の酸素含量を、高い酸素含量の添加剤の添加によって増加させることができる。そのような添加剤は、望ましくは、総添加剤組成に基づいて少なくとも約30～40モルパーセントの酸素、より望ましくは少なくとも約50モルパーセントの酸素、さらに望ましくは、添加剤組成物の合計に基づいて少なくとも約60モルパーセントの酸素を含む。

【0018】

本発明のARCに用いられる添加剤は、望ましくは1個以上の小分子、たとえば約3, 0

10

20

30

40

50



0.0ダルトン未満の分子量を持つ化合物を含む。好ましい高酸素含量の添加剤はオリゴマー化合物を含む。

【0019】

個々の高酸素含量の添加剤を使用することよりも、またはそれに加えて、ARC樹脂および/または架橋剤成分が高酸素含量の組成物を提供するのに通している。

【0020】

たとえば、本発明のARCは、通常、露光照射光を吸収する発色団を含む。望ましくは、そのような発色団はARCの樹脂成分に共有結的に結合している。

【0021】

したがって、発明の第二の側面では、その発色団を変えて、高酸素含量を持つようにする。そのように、反射防止組成物の酸素含量は、該樹脂として使用される特定のモノマーまたはポリマーによって増加させることができる。たとえば、193nmで画像が造られるレジストとともに使用される本発明のARCにとって好ましい発色団はフェニルである。248nmで画像が造られるレジストとともに使用される本発明のARCにとって好ましい発色団はアントラセンである。特に248nmでの画像化のための、他の適当な発色団は、キノリニルおよびリング置換のキノリニル誘導体（たとえばヒドロキシキノリニル基）を含む。そのようなフェニル、アントラセンおよび他の芳香族発色団は、エステル連鎖、特にアセトキシのような高酸素含量エステル（すなわち $\text{—OC(=O)CH}_3$ ）などの、1個以上の高酸素含量の置換基を持つことができる。重合して本発明のARC樹脂を提供することのできる、いくつもの特に好ましい高酸素含量発色団には、アセトキシル、2-ヒドロキシー-3-フェノキシメタクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、ヒドロキシアントラセン、アセトキシアントラセンおよびその同類が含まれる。

【0022】

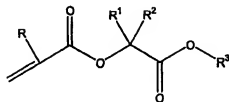
ARC樹脂は、発色団基の修飾とは別に、高酸素含量を持つように変えることができる。たとえば、本発明のARCに使用される樹脂は、1個以上の高酸素含量モノマーの重合によって生成させることができる。本発明の好ましいARC樹脂は、重合したアクリレートエステルユニットを含み、そこでは結合したエステル部分（すなわちエステルのカルボキシル酸素に結合した基）は1個以上の酸素原子を含む。

【0023】

本発明のARCの樹脂への導入のために特に好ましい化合物は、下式の化合物を含む、

【0024】

【化4】



【0025】

式中、Rは、水素、または1〜約8個の炭素をもつアルキル基であり、望ましくは、Rは水素またはメチルであり、さらに、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は、各々独立的に、望ましくは1〜約10個の炭素原子、より望ましくは1〜約3個または4個の炭素原子をもつ任意に置換したアルキル、あるいは、1〜約10個の炭素原子、より望ましくは1〜約3個または4個の炭素原子をもつ任意に置換したアルコキシである。特に好ましい $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ 基は1個または2個の炭素原子、すなわち任意に置換したメチル、エチル、メトキシおよびエトキシを持つ。置換した $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ 基の好ましい置換基は、酸素含

有部分、たとえばヒドロキシル、低級アルコキシ、エステル、アルカノイルおよびその同類である。

【0026】

望ましくは、本発明のARCは架橋剤を含む。そのようにして、反射防止用コーティング層は、レジストとARC層との混合を避けることができ、少なくともいくつかの系においては、フォトレジスト組成物の上塗りされた層と架橋して、2つのコーティング層間の接着を増強する。架橋剤は、望ましくは熱的に活性化されることができる。架橋剤は、種々の材料から成ることができるが、望ましくはグリコウリル (glycouril) 樹脂のようなアミンベースの材料である。

【0027】

望ましくは、本発明のARCはまた、樹脂バインダーと架橋化合物間の反応を触媒して、比較的低温で架橋反応を進行させうる、酸または熱的酸発生剤を含む。本明細書を使うとき、「酸発生剤」という用語は、化合物の適当な処理、たとえば活性化照射光への露光または熱処理で酸を生成する化合物を指す。

【0028】

本発明のARCは、以前のARCに優る、改善されたエッチング速度差を提供する。(本明細書で言及するとき、「ARCエッチング速度差」という用語は、上塗りされたレジスト層が同一プラズマエッチング液によってエッチングされる速度と比較した、下にあるARC層がプラズマエッチング液によってエッチングされる速度を指す。)たとえば、本発明のARCは、標準のF<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>プラズマ中で従来のフォトレジスト組成物より少なくとも25%大きい速度でエッチングする。より望ましくは、本発明のARCは、そのプラズマ中の上塗りしたフォトレジスト組成物より、少なくとも約40%、最も望ましくは少なくとも約50%か60%大きい速度でエッチングする。

【0029】

本明細書において言及するとき、「標準のプラズマエッチング」という用語は、以下のプロトコルによって行われたプラズマエッチングを意味すると定義される：塗布された基板(たとえば、本発明に準拠したARCおよび/またはレジストで塗布された基板)を、プラズマエッチングチャンバー(たとえば、Mark II Oxide Etch Chamber)に、圧力25mT、600ワットの最大電圧、33CHF<sub>3</sub>(Sccm)、7O<sub>2</sub>(Sccm)および80Ar(Sccm)で置く。通常、有機層(すなわちARCおよび/またはレジスト)は、層当たり1000Åの乾燥した(温和なベーキング)厚さを持つ。

【0030】

本発明は、さらに本発明のARCおよびフォトレジスト組成物で塗布したレリーフ像および新規な基板を形成する方法を提供する。本発明に準拠してARCおよびレジストで塗布した典型的基板には、マイクロエレクトロニクスウエハ、フラットパネルディスプレイおよび光学電子基板が含まれる。

【0031】

発明の他の側面は、以下に開示する。

【0032】

(発明の詳細な説明)

上に述べたように、本発明は標準のプラズマ液中で増大したエッチング速度を示す新規な反射防止用塗布剤を提供する。実際、本発明のARCは、UFTLおよびレジスト分解の他の形態が顕著に小さくなるような高くなったエッチング速度を示す。

【0033】

本発明のARCは、通常、以前のARC組成物と比較して顕著に増加した酸素含量を持つ。本発明の好ましいARCは、少なくとも約5%から少なくとも約50モルパーセントの酸素を含む。本発明の特に望ましいARCは、少なくとも約30モルパーセントの酸素、なおより望ましくは約40モルパーセントの酸素、なおより望ましくは約50のモルパーセント、最も望ましくは約60モルパーセントの酸素を含む。そのような増加した酸素含量

10

20

30

40

50

は、いろいろな方法によって達成することができる。

【0034】

本発明の第一の好ましい側面では、反射防止組成物の酸素含量は、高酸素含量の添加剤の添加によって上げることができる。そのような添加剤は、望ましくは少なくとも約40モルパーセントの酸素、より望ましくは少なくとも約50モルパーセントの酸素、さらにより望ましくは少なくとも約60モルパーセントの酸素を含む。

【0035】

本発明のARC中に用いられる添加剤は、望ましくは1個以上の小さい分子、たとえば約3,000未満ダルトンの分子量を持つ化合物を含む。そのような添加剤は、高分子または非高分子であってよい。好ましい態様では、該添加剤は、好適には約200~2,500ダルトンの分子量を持つオリゴマーである。

【0036】

本発明のARCは、通常、露光照射光を吸収する発色団を含む。該発色団は、望ましくは、ARC組成物の樹脂成分に共有結合的に結合している。該発色団は、高い酸素含量を持つように変更することができる。そのようにして、反射防止組成物の酸素含量は、樹脂として使用される特定のモノマーまたはポリマーによって増やされる。

【0037】

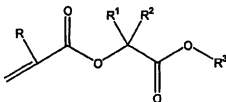
望ましくは、本発明のARC樹脂は、重合したアクリレートエステルユニットを含み、そこにおいてはカルボキシル酸素に結合したエステル部分が1個以上の酸素原子を含む。例証のためであるが、エステル部分のカルボキシル酸素に結合したエステル部分は下式のR基であり、ここでカルボキシル酸素には下線が引かれている： $-C(=O)\underline{O}R$ 。

【0038】

上に述べたように、本発明のARC樹脂への導入に特に好ましい化合物は、下式のモノマーである。

【0039】

【化5】



【0040】

ここで、Rは、水素または1~約8個の炭素をもつアルキルであり、望ましくはRは水素またはメチルであり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、望ましくは1~約10個の炭素原子、より望ましくは1~約3個または4個の炭素原子を持つ、各々独立的に任意に置換したアルキルである、あるいは、1~約10個の炭素原子、より望ましくは1~約3個または4個の炭素原子をもつ、任意に置換したアルコキシである。特に好ましいR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>基は、1個または2個の炭素原子、すなわち任意に置換されたメチル、エチル、メトキシおよびエトキシを持つ。置換されたR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>基の好ましい置換基は、酸素を含む部分、たとえばヒドロキシル、C<sub>1-4</sub>アルコキシのような低級アルコキシ、すなわちメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、 $-C(=O)OC_{1-4}H_{3-9}$ のような低級アルキルエステル、およびアセチル( $-C(=O)CH_3$ )またはアルデヒド( $C(=O)H$ )のようなアルカノイル、である。置換されたR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>基の他の適当な置換基は、ハロゲン(F、Cl、Br、I)、C<sub>1-4</sub>アルキル、C<sub>2-4</sub>アルケニルおよびその同類を含む。

## 【0041】

本発明の高酸素含量のポリマーまたは他の添加物中に含めるべき、更なる特に好ましいモノマーは、下記の物を含む：248 nm光で画像を造るレジストとともに使用されるARCに対しては、好ましいモノマーは、たとえば、メチルエーテルメタクリル酸エチレングリコール（EGMA）、メチルエーテルメタクリル酸ジエチレングリコール（DEGMA）およびメタクリル酸2，3-ジヒドロキシプロピル（DHPPMA）を含み、これらは、望ましくはアントラセン部分を含む1個以上のモノマーとともに重合させ、193 nm光で画像を造るレジストとともに使用されるARCに対しては、好ましいモノマーは、たとえば3-メトキシ-4-アセトキシスチレン、4-ニトロスチレン、3-ニトロスチレン、メタクリル酸4-ニトロフェニルおよびその同類である。

10

## 【0042】

本発明のARCの好ましい樹脂はまた、たとえば、樹脂上でヒドロキシまたはカルボキシ部分、あるいは酸の存在においてまたは別様にそのような反応性基を生成することのできるエステルなどの「マスクされた」部分によって、架橋剤成分との反応を行うことができる。

## 【0043】

本発明の反射防止組成物樹脂バインダーの好ましい樹脂には、少なくともモノマーの1つが発色団基を含む2種以上の異なるモノマーを重合させることによって与えられるコポリマーが含まれる。

## 【0044】

上に記したように、本発明のARCは、望ましくは、さらに樹脂成分の架橋を提供する架橋剤を含む。該架橋剤は、適切にも熱的に活性化される、すなわち、反射防止組成物の層は該ARC層を熱処理すると架橋される。そのような架橋は、レジストとARC層との望ましくない混合を減らすこと、およびARCとレジスト層間の架橋を通して強化された接着を与えること、を含む多くの利点を提供することができる。

20

## 【0045】

架橋剤は、いろいろな材料から成ることができ、望ましくは、グリコウリル樹脂、特にメトキシメチル化グリコウリル樹脂のようなアミンベースの材料である。望ましくは、架橋剤成分は、比較的高い酸素含量をもつ。

## 【0046】

好ましいメトキシメチル化グリコウリルは、既知の方法によって調製することができる。該化合物はまた、アメリカサンシアナミッド社からPowderlink 1174の商品名で市販されている。

30

## 【0047】

他の適当な低塩基性架橋剤には、ヒドロキシ化合物、特に2個以上のヒドロキシまたはヒドロキシルキル置換基（例、 $C_{1-8}$  ヒドロキシルキル置換基）をもつフェニルまたは他の芳香族などの多価化合物が含まれる。ジメタノールフェノール（ $C_6H_3(CH_2OH)_2OH$ ）、および（1~2個の環の原子の中に）隣接するヒドロキシおよびヒドロキシルキル置換基をもつ他の化合物、特に1個以上のメタノールまたは他のヒドロキシルキル置換基およびヒドロキシルキル置換基のような少なくとも1個の隣接するヒドロキシ基をもつフェニルまたは他の芳香族化合物などのフェノール化合物が好ましい。そのような架橋剤も比較的高い酸素含量を持ち、それによってARC酸素含量をさらに上げる。

40

## 【0048】

本発明のARCはまた、望ましくは、樹脂バインダーと架橋性化合物との間の反応を触媒するまたは他の仕方でも促進する、そして比較的低温で架橋反応が進むことを可能にする酸または、熱的酸生成剤を含む。

## 【0049】

たとえば、2，4，4，6-テトラプロモシクロヘキサジエノン、ベンゾイントシラート、2-ニトロベンジルトシラートおよび他の有機スルホン酸アルキルエステルなどの種々

50

の既知の熱的酸発生剤が好適に使用される。活性化でスルホン酸を生成する化合物は概して適切である。通常、熱的酸発生剤は、反射防止組成物中に、該組成物の乾燥成分総量の約0.5～15重量%、より望ましくは総乾燥成分の約2重量パーセントの濃度で存在する。

#### 【0050】

また、特に、反射防止組成物の使用の前に酸が組成物成分の望まない反応を促進しないように硬化するために酸の存在下で加熱を必要とする反射防止組成物に対しては、熱的酸発生剤よりはむしろ、単純に酸を反射防止組成物に処方してもよい。適当な酸には、たとえば、トルエンスルホン酸およびスルホン酸のようなスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはそれらの化合物の混合物などの強酸が含まれる。

10

#### 【0051】

本発明はまた、フォトレジスト組成物との意図的な使用の間に顕著な架橋を起こさない反射防止組成物を含む。そのような非架橋の反射防止組成物は、架橋反応を誘起する、または促進するために架橋剤成分あるいは酸または熱的酸発生剤を含む必要はない。言い換えると、そのような非架橋反射防止組成物は、通常、架橋反応を促進するための架橋剤成分および/または酸の生成源を本質的に欠いている（すなわち約1～2重量%未満）か、全く含まない。

#### 【0052】

本発明の反射防止組成物はまた、上塗りしたフォトレジスト層の望ましくないノッチング（noitching）またはフーチング（footling）を禁止するあるいは実質的に防止するために十分な量を好適に使用される1個以上の光酸発生剤（すなわち「PAG」）を含んでもよい。本発明のこの側面では、光酸発生剤は、架橋反応を促進するための酸生成源として使われず、したがって、望ましくは、光酸発生剤は、（架橋ARCの場合）反射防止組成物の架橋の間に実質的に活性化されない。特に、熱的に架橋される反射防止組成物に関して、反射防止組成物PAGは、上塗りされたレジスト層が次に露光される間にPAGが、活性化されて酸を発生するように、架橋反応の条件に対し実質的に安定でなければならない。具体的には、好ましいPAGは、約140℃または150℃～190℃の温度で5～30分間またはより長時間露光した際に実質的に分解しない、または別様の劣化を起こさない。

20

#### 【0053】

少なくとも若干の本発明の反射防止組成物に関しては、界面活性剤として働き、反射防止組成物/レジスト塗布層界面に近い反射防止組成物層の上部近くに集合することができる反射防止組成物光酸発生剤が好ましい。したがって、たとえば、そのような好ましいPAGには、長鎖脂肪族基（例、4個以上の炭素、望ましくは6～15またはそれ以上の炭素原子を持つ置換または非置換のアルキルあるいは脂環式基、または1個または望ましくは2個以上のフルオロ置換基をもつC<sub>1-15</sub>アルキルまたはC<sub>2-15</sub>アルケニルのようなフッ化基が含まれる。

30

#### 【0054】

本発明の反射防止組成物はまた、上塗りされたフォトレジスト層を露光するのに使用される照射光を吸収する更なる色素化合物を含むことができる。他の任意の添加剤には、表面水平化剤（たとえばユニオンカーバイドから商品名Silwet 7604の下で市販されている水平化剤またはスリーエム社から市販されている界面活性剤FC171）が含まれる。

40

#### 【0055】

液体コーティング組成物を作るために、反射防止組成物の成分は、たとえば乳酸エチルまたは2-メトキシエチルエーテル（ジグライム）、エチレングリコールモノメチルエーテルおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルのような1種以上のグリコールエーテル類のような適当な溶媒、メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノールおよびエトキシプロパノールのようなエーテルとヒドロキシ部分の両方を持つ溶媒、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノ

50

メチルエーテルアセテート、ジブロビレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエステルおよび二塩基性エステル、炭酸プロピレンおよびγ-ブチロラクトンのような他の溶媒に溶解させる。溶媒中の乾燥成分濃度は、適用方法などのいくつかの因子に依存する。一般に、反射防止組成物の固形分は、反射防止組成物の総重量の約0.5〜2.0重量%、望ましくは反射防止組成物の総重量の約2〜10重量パーセント内で変化する。

【0056】

種々のフォトレジスト組成物は、ポジ型およびネガ型の光酸発生組成物を含む本発明の反射防止組成物とともに使用することができる。本発明のフォトレジストは、通常、樹脂バインダーおよび光活性成分、典型的には光酸発生剤化合物を含む。望ましくは、フォトレジスト樹脂バインダーは、画像レジスト組成物にアルカリ水性の現像性能を付与する官能基を持つ。ヒドロキシルまたはカルボン酸エステルのような極性官能基を含む樹脂バインダーが好ましく、該樹脂バインダーは、水性アルカリ溶液でレジストを現像するのに十分な量がレジスト組成物に使用される。

【0057】

一般に好ましいレジスト樹脂バインダーは、業界ではノボラック樹脂として知られているフェノールアルデヒド縮合体、アルケニルフェノールのホモおよびコポリマーおよびN-ヒドロキシフェニルマレイミドのホモおよびコポリマーを含むフェノール樹脂である。

【0058】

ノボラック樹脂生成のためにアルデヒド特にホルムアルデヒドと縮合するのに適したフェノール類の例には、フェノール、m-クレゾール、o-クレゾール、p-クレゾール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、チモールおよびそれらの混合物が含まれる。酸触媒縮合反応により、分子量(Mw)で約500から100,000ダルトンまでの中のある適当なノボラック樹脂が生成する。ポリ(ビニルフェノール類)は、たとえば、米国特許第4,439,516号で開示された方法で調製することができる。好ましい樹脂バインダーおよびその調製は、米国特許第5,128,230号にも開示されている。

【0059】

ポリビニルフェノール類は、ブロック重合、乳化重合または対応するモノマーの溶液重合によって触媒の存在下で生成させることができる。ポリビニルフェノール樹脂の産生に有用なビニルフェノールは、たとえば、市販のクマリンまたは置換クマリンの加水分解、それに続く、生成したヒドロキシケイ皮酸の脱炭酸によって調製することができる。有用なビニルフェノールはまた、対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水により、または置換または非置換のヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応から生成するヒドロキシケイ皮酸の脱炭酸によって調製することができる。そのようなビニルフェノールから調製される好ましいポリビニルフェノール樹脂は、約2,000〜約60,000ダルトンの分子量(Mw)範囲を持つ。

【0060】

フェノールおよび非芳香族環状アルコールユニットを含むコポリマーは、本発明のレジストにとって好ましい樹脂バインダーであり、ノボラックまたはポリビニルフェノール樹脂の部分的な水素化によって好適に調製することができる。そのようなコポリマーおよびフォトレジスト組成物におけるその使用は、サッカレー(Thackeray)らの米国特許第5,128,232号に開示されている。

【0061】

更なる好ましい樹脂バインダーには、ビスヒドロキシメチル化合物およびブロックノボラック樹脂から造られた樹脂が含まれる。そのような樹脂およびフォトレジスト組成物におけるその使用が開示されている米国特許第5,130,410号および第5,128,230号を参照してほしい。その上、類似のまたは異なる組成物の2個以上の樹脂バインダーは、フォトレジスト組成物のリソグラフィ的性質の付加的調整をするために混合するか、一緒に組み合わせることができる。たとえば、樹脂の混合物は、写像速度および熱的性質を調節して、現像液中のレジストの溶解挙動を制御するのに用いることができる。

10

20

30

40

50

## 【0062】

本発明のARCとともに使用するフォトレジストの1つの適当なクラスは、「従来の」ボジ型レジストであり、それは、光酸発生剤およびノボラックまたはポリ（ビニルフェノール）あるいはその部分的に水素化した誘導体のような樹脂バインダー成分を含み、そこでは光活性成分が溶解速度阻害剤として働く。レジストのコーティング層の光活性化の結果、光活性成分の酸性材料への転化が起り、無傷の（非活性）光活性成分だけを含む領域よりもこの酸性光生成物を含むコーティング層の領域を水性アルカリ現象液溶液に比較的可溶化する。これらのボジ型レジストに通常使用される光活性成分は、2, 1, 4-ジエゾナフトキノンスルホン酸エステルおよび2, 1, 5-ジエゾナフトキノンスルホン酸エステルのようなキノンジアジドである。

10

## 【0063】

本発明の特に好ましい面では、本発明のARCが、化学的に増幅されたボジ型レジスト組成物とともに使用される。多くのそのようなレジスト組成物は、たとえば米国特許第4, 968, 581号、第4, 883, 740号、第4, 810, 613号および第4, 491, 628号に記載されており、その全てを、化学的に増強されたボジ型レジストを作ることおよび使用することの教示に対する参照により本明細書に組み入れる。

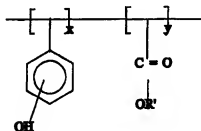
## 【0064】

本発明のARCとともに使用される特に好ましい化学的に増強されたフォトレジストは、混合した状態で光酸発生剤およびフェノール性および非フェノール性単位の間方を含むコポリマーを含有する樹脂バインダーである。たとえば、そのようなコポリマーの1つの好ましい基は、該コポリマーの非フェノール性ユニットの（実質的に、本質的に、または完全に）上だけに、酸感受性（acid labile）基を持つ。特に好ましいコポリマーバインダーは、下式の反復ユニットxおよびyを持つ。

20

## 【0065】

## 【化6】



30

## 【0066】

式で、ヒドロキシ基は、コポリマーを通じてオルト、メタまたはパラ位に存在し、R'は、1〜約18個の炭素原子、より典型的には1ないし約6〜8個の炭素原子を持つ置換または非置換アルキルである。t-ブチルは、一般に好ましいR'基である。R'基は、たとえば、1個以上のハロゲン（特にF、ClまたはBr）、C<sub>1</sub>〜<sub>8</sub>アルコキシ、C<sub>2</sub>〜<sub>8</sub>アルケニル等で、任意に置換することができる。xおよびyユニットは、コポリマー中で常に交換可能であるし、ポリマー中にランダムに散在することができる。そのようなコポリマーは、容易に造ることができる。たとえば、上式の樹脂に関して、ビニルフェノールならびにt-ブチルアクリレートおよびその同類のような置換または非置換のアクリル酸アルキルを、業界において知られているフリーラジカル条件下で縮合させることができる。アクリレートユニットの部分、置換されたエステル部分、すなわちR'-O-C(=O)-は、樹脂の酸感受性基として働き、樹脂含有フォトレジストのコーティング層の露光時に、光酸誘起開裂を受ける。望ましくは、分子量分布が約3以下の、より望まし

40

50

くは分子量分布が約2以下の、約8,000～約50,000、より望ましくは約15,000～約30,000の分子量をもつ。

【0067】

非フェノール樹脂、たとえば、 $\epsilon$ -ブチルアクリレートまたは $\epsilon$ -ブチルメタクリレートのようなアクリル酸アルキルのコポリマーおよびビニルノルボルニルまたはビニルシクロヘキサノール化合物のようなビニル脂環式化合物もまた、本発明の組成物において樹脂バインダーとして使用することができる。そのようなコポリマーはまた、そのようなフリーラジカル重合または他の既知の方法によって調製することができ、好適には約8,000～約50,000の分子量および約3以下の分子量分布を持つ。更なる好ましい化学的に増幅されたポジ型レジストは、シタ(Synta)らの米国特許第5,258,257号に開示されている。

【0068】

本発明のARC用とともに使用する好ましいネガ型レジスト組成物は、酸および光酸発生剤に曝すとき硬化する、架橋する、または、堅くなる材料の混合物からなる。

【0069】

特に好ましいネガ型レジスト組成物は、フェノール樹脂のような樹脂バインダー、架橋剤成分および本発明の光活性成分を含む。そのような組成物およびその使用は欧州特許出願第0164248号および第0232972号およびサッカレーらの米国特許第5,128,232号に開示されている。樹脂バインダー成分として使用するために好ましいフェノール樹脂は、上に述べたようなノボラックおよびポリ(ビニルフェノール)を含む。好ましい架橋剤は、メラミンを含むアミンベースの材料、グリコウリル、ベンゾグアナミンベースの材料およびウレアベースの材料を含む。メラミンホルムアルデヒド樹脂が一般に最も好ましい。そのような架橋剤は市販されており、たとえば、アメリカンサイアナミッドから商品名Cyme1300、301および303の下で販売されているメラミン樹脂がある。グリコウリル樹脂は、商品名Cyme11170、1171、1172およびPowderlink1174の下でアメリカンサイアナミッドから販売され、ウレアベースの樹脂は、Beetle60、65および80の商品名の下で販売され、ベンゾグアナミン樹脂は、商品名Cyme11123および1125の下で販売されている。

【0070】

本発明のARCとともに使用されるレジストの適当な光酸発生剤化合物には、米国特許第4,442,197号、第4,603,101号および第4,624,912号(これらの特許は、参照により本明細書に組み入れる)に開示されているものなどのオニウム塩、サッカレーらの米国特許第5,128,232号にあるハロゲン化された光活性化化合物などの非イオン性有機光活性化化合物、およびスルホン化エステルおよびスルフォニルオキシゲンを含むスルホナート光酸発生剤が含まれる。ペンゾイントシラート、 $\epsilon$ -ブチルフェニルエー(p-トルエンスルホンオキシ)-アセテートおよび $\epsilon$ -ブチルエー(p-トルエンスルホンオキシ)-アセテートを含む、適当なスルホナートPAGSの開示に関して、J. of Photopolymers Science and Technology 4(3):337-340(1991)を参照してほしい。好ましいスルホナートPAGはまた、シタらの米国特許第5,344,742号に開示されている。

【0071】

上述のように、本発明のARCは、たとえばトリフルオロメタンスルホン酸、カンファースルホナートまたは他スルホン酸、あるいは約2以下の $pK_a$ (25℃)を持つ他の酸のような露光する際に強酸光生成物を生成するフォトレジストと共に特有用である。理論に束縛されることは望まないが、光生成の強酸がレジストから移動して、塩基性のさらに強い架橋剤を含む対応するARCと比較してより小さい程度にARCに残る故に、本発明のARCは、そのような強酸レジストとともに特に効果的であると考えられる。すなわち、本発明の低塩基性架橋剤は、もっと強い塩基性のARC架橋剤より小さい程度に上塗りされたレジスト層の光生成した強酸を結びつける。その結果として、レジスト層からの酸損失は少ししか起こらず、フーチングのような解像度問題は減少する。

10

20

30

40

50



## 【0072】

本発明のARC用とともに使用されるフォトレジストはまた、他の材料を含むことができる。たとえば、他のオプションの添加剤には、光化学反応性および増感色素、反酸剤（anti-irradiation agents）、可塑剤、速度エンハンサー等が含まれる。そのようなオプションの添加剤は、フィラーおよび色素（これらは比較的高濃度、たとえば、レジストの乾燥成分総重量の5〜30重量%の大きさで存在する）を除いて、フォトレジスト組成物中に低濃度で存在する。

## 【0073】

実際には、本発明の反射防止組成物は、回転塗布のような種々の方法によって、コーティング層として基板に塗布される。反射防止組成物は、一般に、基板の上に、乾燥した層の約0.02〜0.5μmの厚さ、望ましくは、乾燥した層の約0.04〜0.20μmの厚さで、基板に塗布される。基板は、好適にはフォトレジストを含むプロセスに通常使用される基板である。たとえば、基板はケイ素、二酸化ケイ素またはアルミニウム-酸化アルミニウムのマイクロエレクトロニクスウエハである。ヒ化ガリウム、セラミック、石英または銅の基板も使用可能である。液晶ディスプレイまたは他のフラットパネルディスプレイ用に使用される基板（たとえばガラス基板、インジウム酸化スズ塗布基板およびその同類）も好適に使用される。

## 【0074】

望ましくは、フォトレジスト組成物を該ARC上に塗布する前に反射防止層を硬化する。硬化条件は、ARCの成分によって異なる。したがって、組成物が酸または酸発生剤を含まないならば、硬化の温度および条件は、酸または酸発生剤化合物を含む組成物の場合よりさらに強力になる。典型的硬化条件は、約120℃〜225℃での約0.5〜40分間である。望ましくは、硬化条件によりARCコーティング層がフォトレジスト溶媒ならびにアルカリ水性現像液に実質的に不溶になる。その上、上述したように、ARCが光酸発生剤を含むならば、組成物のコーティング層は、コーティング層を活性化照射光の効果的な量（たとえば、約10〜300mJ/cm<sup>2</sup>）に露光し、続いて50〜225℃の露光後ベーキングによって少なくとも部分的に硬化させることができる。

## 【0075】

そのような硬化の後に、フォトレジストをARCの表面に塗布する。ARCの塗布と同様に、フォトレジストを、回転塗布、浸漬塗布、メニスカス塗布またはローラー塗布のような標準的手段によって塗布することができる。塗布の後、通常、フォトレジストコーティング層を加熱して乾燥し、望ましくはレジスト層がタックフリーになるまで溶媒を除去する。最適には、ARC層とフォトレジスト層との混在は本質的に起こるべきでない。

## 【0076】

レジスト層に、常法により、たとえば193nmまたは248nmで、マスクを通して活性化照射光で画像を形成させる。レジストシステムの高活性成分を効果的に活性化する露光エネルギーが、レジストコーティング層にパターンの入った画像を生じるのに十分である。さらに具体的には、露光エネルギーは、露光装置に依存して、約3〜300mJ/cm<sup>2</sup>の範囲内にある。コーティング層の露光領域と非露光領域間の溶解度差を創るまたは高めるために、必要ならば、露光したレジスト層を露光後ベーキングにかける。たとえば、ネガ型酸硬化フォトレジストは、酸促進架橋反応を誘起するために、通常露光後加熱を必要とし、多くの化学的に増強されたポジ型レジストは、酸促進脱保護反応を誘起するために露光後加熱を必要とする。通常、露光後ベーキング条件には、約50℃またはそれ以上の温度、もっと具体的には、約50℃〜160℃の範囲の温度が含まれる。

## 【0077】

ついで、露光したレジストコーティング層を、望ましくは水性現像液（たとえば水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水またはその同類によって例示される無機アルカリ）で現像する。あるいは、有機現像液が使用される。一般に、現像は業界で認知された手法に準拠する。現像に続いて、露光したコーティング層

10

20

30

40

50

域をさらに硬化させるために、しばしば酸硬化フォトレジストの最終ベーキングが約100〜150℃の温度で数分間行われる。

【0078】

ついで、現像された基板は、フォトレジストの露出されるそれらの基板領域上で、たとえば、当業界においてよく知られている方法にしたがってフォトレジストの露出した基板領域を化学的にエッチングして、またはメッキして、選択的に加工する。適当なエッチング液には、フッ化水素酸エッチング溶液および酸素プラズマエッチング液のようなプラズマガスエッチング液が含まれる。上で詳述したように、プラズマガスエッチング液は以前の組成物と比較して増加した速度で反射防止剤を除去する。

【0079】

ここで言及した全ての文書は、参照により本明細書に組み入れる。以下の非限定の実施例は、本発明を例示する。

【0080】

【実施例】

実施例1

メタクリルオキシ酢酸メチルの合成

磁気攪拌子および加温漏斗を備えた1Lの丸底フラスコを氷/水浴で冷却した。メタクリル酸90.39g(1.05モル)とトリエチルアミン106.25g(1.05モル)を順にフラスコに添加した。

【0081】

生成した無色の水溶液を室温まで加温し、クロロ酢酸メチル(108.52g、1モル)のアセトン(250ml)水溶液で処理した。白い塩が混合の15分後に生成した。白い懸濁液を攪拌し、45℃で12時間加温した。懸濁液を室温まで冷却した後、白色の塩を濾過し、アセトン溶液を減圧下濃縮すると、黄褐色の溶液が得られ、それをヘキサシクロ(2×200ml)で希釈した。該ヘキサシクロ溶液を、200mlの飽和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液およびDI水(2×200ml)で洗浄し、ついで、無水MgSO<sub>4</sub>上で乾燥し、減圧下濃縮した。得られた黄褐色溶液の減圧蒸留(56℃/0.5mmHg)により、メタクリルオキシ酢酸メチルの無色の液114g(収率72%)が得られ、それを、<sup>1</sup>H-NMRによって同定し、純粋であると判断した。

【0082】

実施例2

メタクリルオキシ酢酸メチルとメチルアンスラセンメタクル酸メチルモノマーとの反応によってポリマーを調製する。マグネチックスターラ、窒素と減圧の入口を備えた300mlの丸底フラスコに、メタクリルオキシ酢酸メチル(過剰モル)およびメチルアンスラセンメタクル酸エステルモノマー、AIBNイニシエーターおよび溶媒(THF)を添加する。反応終了まで、反応水溶液を好適には高い温度で攪拌する。

【0083】

実施例3

実状反射防止コーティング組成物の総重量に基づいた重量%として表わした成分量で成分：

- 1) 樹脂：実施例2のポリマー 2.17%、
  - 2) 架橋剤：Powderlink1174(アメリカンサイアナミッド) 0.61%、
  - 3) 酸：p-トールエンスルホン酸 0.06%、
  - 4) 光酸発生剤：ジ-tert-ブチルフェニルヨードニウムカンファースルホネート 0.16%、
  - 5) 界面活性剤：FC171(スリーエム社) 0.03%、
  - 6) 溶媒：乳酸エチル 18%、シクロヘキサノン 10%、およびプロピレングリコールモノメチルエーテル 68.97%、
- を混合することによって本発明の反射防止組成物を調製する。

10

20

30

40

50

## 【0084】

反射防止組成物をシリコンウエハ基板上に回転塗布し、減圧ホットプレートの上で1750℃で60秒間ベーキングする。

## 【0085】

この反射防止組成物の上に、DUVフォトリソ（たとえば、商品名UVI1HSのもとに販売され、シッレーカンパニーから入手可能なもの）を回転塗布により塗布し、該塗布された基板を135℃で60秒間ベーキングする。ついで、上塗りしたレジスト層を、フォトリソを通してKrFエキシマ照射光（248nm）に露光させる。ついで、塗布された基板を減圧ホットプレート上でベーキングし、レジスト層をアルカリ性の水性現像液で現像する。

10

## 【0086】

本発明のこれまでの記述は単にその例証であって、特許請求の範囲に述べられている本発明の範囲および精神から離れることなく、改変および修飾できることは理解される。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
Innovation. Name(43) International Publication Date  
21 February 2005 (21.02.2005)

PCT

(18) International Publication Number  
WO 02/14954 A2

(51) International Patent Classification: G01F 3/00

(71) International Application Number: PCT/US99/02946

(52) International Filing Date: 17 August 2001 (17.08.2001)

(53) Filing Language: English

(54) Publication Language: English

(56) Priority Date: 02/28/19 17 August 2000 (17.08.2000) US

(72) Applicant: SHOPLEY COMPANY, L.L.C., (US/15), 455  
Preston Street, Marlborough, MA 01752 (US)(73) Inventors: MADD, Elizabeth; 1640 Shiloh Street, Avenue,  
Apt. #1, Sonoma, CA 94963 (US); COLBERT, Suzanne;  
251 Willow Street, Mansfield, MA 01903 (US); ADAMS,  
Teresa; 177 Dalton Road, Salisbury, MA 01970 (US)(74) Agents: CHOLEN, Peter, E. et al., Nichols & Angeli,  
L.P., 1000, Riverside, Roberts & Callahan, IP Group, P.O.  
Box 5100, Boston, MA 02208 (US)(54) Designated States (nationally): AR, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CO, CZ, DE, DK, DM, DO, ES, FI, GB, GR, HU, IL, IN, JP, KR, KZ, LG, LU, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MY, NL, NO, NZ, PE, PG, PH, PL, PT, RU, SE, SG, SI, SK, SL, SM, ST, SV, TH, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZR, ZW.  
(56) Designated States (nationally): AR, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CO, CZ, DE, DK, DM, DO, ES, FI, GB, GR, HU, IL, IN, JP, KR, KZ, LG, LU, LT, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MY, NL, NO, NZ, PE, PG, PH, PL, PT, RU, SE, SG, SI, SK, SL, SM, ST, SV, TH, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZR, ZW.  
Patented without international search report and as he republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/14954 A2

(50) Title: PITCH ASSISTANT ANTIBUBBLATIVE COATING COMPOSITIONS

(17) Abstract: The present invention provides new light-absorbing compositions suitable for use as an antireflective coating ("ARC") with an expanded resin layer. ARC of the invention are rich in silicon and have exhibited increased adhesion to etched photoresist. Patented ARCs of the invention have significantly increased oxygen content relative to prior compositions.

WO 03/04854

PCT/US03/25346

## ETCH RESISTANT ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITIONS

## BACKGROUND OF THE INVENTION

## 1. Field of the Invention

The present invention relates to compositions that reduce reflection of exposing radiation from a substrate back into an overcoated photoresist layer. More particularly, the invention relates to antireflective coating compositions ("ARCs") which are etch resistant and that exhibit increased etch rates in standard plasma etchants. Preferred ARCs of the invention have significantly increased oxygen content relative to prior compositions.

## 2. Background

Photoresists are photosensitive films used for transfer of an image to a substrate. A coating layer of a photoresist is formed on a substrate and the photoresist layer is then exposed through a photomask to a source of activating radiation. The photomask has areas that are opaque to activating radiation and other areas that are transparent to activating radiation. Exposure to activating radiation provides a photoinduced chemical transformation of the photoresist coating to thereby transfer the pattern of the photomask to the photoresist coated substrate. Following exposure, the photoresist is developed to provide a relief image that permits selective processing of a substrate.

A photoresist can be either positive-acting or negative-acting. For most negative-acting photoresists, those coating layer portions that are exposed to activating radiation polymerize or crosslink in a reaction between a photoactive compound and polymerizable reagents of the photoresist composition. Consequently, the exposed coating portions are rendered less soluble in a developer solution than unexposed portions. For a positive-acting photoresist, exposed portions are rendered more soluble in a developer solution while areas not exposed remain comparatively less developer

soluble. Photoresist compositions are known to the art and described by Deforest, Photoresist Materials and Processes, McGraw Hill Book Company, New York, ch. 2, 1975 and by Morsey, Semiconductor Lithography, Principles, Practices and Materials, Plenum Press, New York, ch. 2 and 4, both incorporated herein by reference for their teaching of photoresist compositions and methods of making and using the same.

A major use of photoresists is in semiconductor manufacture where an object is to convert a highly polished semiconductor slice, such as silicon or gallium arsenide, into a complex matrix of electron conducting paths, preferably of micron or submicron geometry, that perform circuit functions. Proper photoresist processing is a key to attaining this object. While there is a strong interdependency among the various photoresist processing steps, exposure is believed to be one of the more important steps in attaining high resolution photoresist images.

Reflection of activating radiation used to expose a photoresist often poses limits on resolution of the image patterned in the photoresist layer. Reflection of radiation from the substrate/photoresist interface can produce variations in the radiation intensity in the photoresist during exposure, resulting in non-uniform photoresist linewidth upon development. Radiation also can scatter from the substrate/photoresist interface into regions of the photoresist where exposure is not intended, again resulting in linewidth variations. The amount of scattering and reflection will typically vary from region to region, resulting in further linewidth non-uniformity.

Reflection of activating radiation also contributes to what is known in the art as the "standing wave effect". To eliminate the effects of chromatic aberration in exposure equipment lenses, monochromatic or quasi-monochromatic radiation is commonly used in photoresist projection techniques. Due to reflection at the photoresist/substrate interface, however, constructive and destructive interference is particularly significant when monochromatic or quasi-monochromatic radiation is used

WO 02/14856

PCT/JP01/25746

- 3 -

for photoresist exposure. In such cases the reflected light interferes with the incident light to form standing waves within the photoresist. In the case of highly reflective substrate regions, the problem is exacerbated since large amplitude standing waves create thin layers of underexposed photoresist at the wave minima. The underexposed layers can prevent complete photoresist development causing edge acuity problems in the photoresist profile.

Variations in substrate topography also give rise to resolution-limiting reflection problems. Any image on a substrate can cause impinging radiation to scatter or reflect in various uncontrolled directions, affecting the uniformity of photoresist development. As substrate topography becomes more complex with efforts to design more complex circuits, the effects of reflected radiation become more critical. For example, metal interconnects used on many microelectronic substrates are particularly problematic due to their topography and regions of high reflectivity.

With recent trends towards high-density semiconductor devices, there is a movement in the industry to shorten the wavelength of exposure sources to deep ultraviolet (DUV) light (300 nm or less in wavelength), KrF excimer laser light (248.4 nm), ArF excimer laser light (193 nm), electron beams and soft x-rays. The use of shortened wavelengths of light for imaging a photoresist coating has generally resulted in increased reflection from the upper resist surface as well as the surface of the underlying substrate. Thus, the use of the shorter wavelengths has exacerbated the problems of reflection from a substrate surface.

In efforts to reduce the problem of reflected radiation, certain radiation absorbing layers have been interposed between the substrate surface and the photoresist coating layer. See, for example, PCT Application WO 90/03598, EPO Application No. 0 639 941 A1 and U.S. Patent Nos. 4,910,132, 4,370,405 and 4,362,809, all incorporated herein by reference for their teaching of antireflective (antihalation)

WO 03/14954

PCT/ES01/25746

- 4 -

compositions and the use of the same. Such layers have also been referred to in the literature as antireflective layers or ARCs (antireflective compositions).

In Shipley Company's European Application 542 808 A1, highly useful antireflection (antireflective) compositions are disclosed that comprise a resin binder and a crosslinker compound. Additional highly useful ARCs are disclosed in U.S. Patents 5,939,236 and 5,886,162, both assigned to the Shipley Company.

While it has been found that prior ARC compositions may be effective for many antireflective applications, those prior compositions also may pose some potential performance limitations.

In particular, ARC etch rates can be problematic. During plasma etching of an underlying ARC layer to thereby bare a substrate (e.g. microelectronic wafer) surface, the plasma etch also will remove the overlying developed photoresist mask. An effective thickness of the resist mask must remain after the ARC is complete to function during processing of the bare substrate surface. However, as the time period required to remove the ARC layer increases, the extent of degradation of photoresist mask also increases. This is highly undesirable.

Photoresist degradation should be minimized to permit application of a thin photoresist layer as possible. Thinner resist layers are often desired to provide maximum resolution of a patterned image. If UPTL is significant during ARC etching, then a thicker resist layer must be applied so that a resist mask of an effective thickness remains at the end of the etching process.



WO 03/0954

PCT/E06/25546

- 5 -

It thus would be desirable to have new antireflective coating compositions for use with an overcoated photoresist layer. It would be particularly desirable to have new antireflective coating compositions that would minimize photoresist degradation by means of a faster etch rate.

5

#### SUMMARY OF THE INVENTION

We have discovered new antireflective coatings ("ARCs") which exhibit increased etch rates in standard plasma etchants. In fact, ARCs of the invention demonstrate such enhanced etch rates that resist degradation is significantly minimized during etching.

10

ARCs of the invention typically have significantly increased oxygen content relative to prior ARC compositions. Preferred ARCs of the invention comprise at least about 5 to at least about 50 mole percent oxygen. Particularly preferred ARCs of the invention comprise at least about 30 mole percent oxygen, still more preferably about 40 mole percent oxygen, still more preferably about 50 mole percent, most preferably about 60 mole percent oxygen. Such an increased oxygen content can be achieved by a variety of ways.

15

20

In a first preferred aspect of the invention, the oxygen content of the antireflective composition may be increased by addition of a high oxygen content additive. Such an additive preferably comprises at least about 30 or 40 mole percent oxygen based on the total additive composition, more preferably at least about 50 mole percent oxygen, still more preferably at least about 60 mole percent oxygen, based on the total of the additive composition.

25

Additives for use in ARCs of the invention preferably comprise one or more small molecules, e.g., compounds having a molecular weight of less than about 3,000

WO 02/4854

PCT/US01/25746

- 6 -

deluxes are particularly preferred. Preferred high oxygen content additives include oligomeric compounds.

5 Rather than or in addition to employing a separate high oxygen content additive, ARC resin and/or crosslinker components may be adapted to provide a high oxygen content composition.

For example, ARCs of the invention typically contain a chromophore that absorbs exposure radiation. Preferably, such chromophores are bound covalently to a resin component of the ARC.

10 Thus, in this second aspect of the invention, that chromophore may be adapted to have a high oxygen content. In that way, the oxygen content of the antireflective composition can be increased by virtue of a particular monomer or polymer employed as the resin. For instance, for ARCs of the invention that are used with resists imaged at 193 nm, a preferred chromophore is phenyl. For ARCs of the invention that are used with resists imaged at 248 nm, a preferred chromophore is anthracene. Other suitable chromophores, especially for 248 nm imaging, include quinoliny, and ring-substituted quinoliny derivatives such as hydroxyquinoliny groups. Such phenyl, anthracene and other aromatic chromophores can have one or more high oxygen content substituents, such as an ester linkage, particularly a high oxygen content ester such as acetoxy (i.e.  $-\text{OOC}-\text{OCH}_3$ ). Some specifically preferred high oxygen content chromophores that can be polymerized to provide a ARC resin of the invention include of acetoxystyrene, 2-hydroxy-3-phenoxyethacrylate, 2-phenoxyethylmethacrylate, hydroxy anthracene, acetoxyanthracene, and the like.

25 An ARC resin may be adapted to have a high oxygen content separate from modification of the chromophore groups. For example, resins for use in ARCs of the invention may be produced by polymerization of one or more high oxygen content

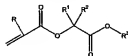
WO 02/14954

PCT/US01/25746

- 7 -

monomers. Preferred ARC resins of the invention contain polymerized acrylate ester units, wherein the linked ester moiety (i.e. group linked to carboxyl oxygen of ester) contains one or more oxygen atoms.

- 5 Particularly preferred compounds for incorporation into resins of ARCs of the invention include compounds of the following formula:



- wherein R is hydrogen or alkyl having 1 to about 8 carbons, and preferably R is  
 10 hydrogen or methyl, and R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each independently optionally substituted alkyl preferably having from 1 to about 10 carbon atoms, more preferably 1 to about 3 or 4 carbon atoms, or optionally substituted alkoxy having 1 to about 10 carbon atoms, more preferably 1 to about 3 or 4 carbon atoms. Particularly preferred R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>  
 15 groups have one or two carbon atoms, i.e. optionally substituted methyl, ethyl, methoxy and ethoxy. Preferred substituents of substituted R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> groups are oxygen-containing moieties, e.g. hydroxy; lower alkoxy; esters; alkanoxy and the like.

- ARCs of the invention preferably comprise a crosslinker. In that way, the  
 antireflective coating layer can avoid intermixing of resist and ARC layers and, in at  
 20 least some systems, crosslink with an overcoated layer of a photoresist composition, thereby increasing adhesion between the two coating layers. The crosslinker preferably can be thermally activated. The crosslinker can be comprised of a variety of materials, and preferably is an amine based material, such as a glycerol resin.

WO 03/49554

PCT/US01/23746

- 8 -

ARC's of the invention also preferably comprise an acid or thermal acid generator to catalyze the reaction between the resin binder and the crosslinking compound, enabling the crosslinking reaction to proceed at relatively lower temperatures. As used herein, the term "acid generator" refers to a compound that generates an acid upon appropriate treatment of the compound, for example, upon exposure to activating radiation or thermal treatment.

ARC's of the invention provide an improved etch rate differential over prior ARC's. (As referred to herein, the term "ARC etch rate differential" means the rate at which an underlying ARC layer will be etched by a plasma etchant relative to the rate an overcoated resist layer will be etched by the same etchant). For example, ARC's of the invention etch in a standard  $F_2/O_2$  plasma at a rate of about at least 25% greater than conventional photoresist compositions. More preferably, ARC's of the invention etch at a rate of about at least 40%, most preferably at least about 50% or 60% greater than an overcoated photoresist compositions in such plasma.

As referred to herein the term a "standard plasma etch" is defined to mean a plasma etch conducted by the following protocol: a coated substrate (e.g., substrate coated with an ARC and/or resist in accordance with the invention) is placed in a plasma etch chamber (e.g., Merit II Oxide Etch Chamber) at 25 mT pressure, top power of 600 watts, 33  $CHF_3$  (Socm), 7  $O_2$  (Socm) and 80 Ar (Socm). Typically the organic layer(s) (i.e., ARC and/or resist) will have a dried (soft-bake) thickness of 1000 Å per layer.

The invention further provides methods for forming a relief image and novel substrates coated with an ARC of the invention and a photoresist composition. Typical substrates coated with ARC and resists in accordance with the invention include microelectronic wafers, flat panel displays and optical-electronic substrates.

Other aspects of the invention are disclosed *infra*.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

As noted above, the present invention provides new antireflective coatings which exhibit increased etch rates in etched plasma. In fact, ARCs of the invention demonstrate such enhanced etch rates that UFTL and other forms of resist degradation are significantly minimized.

ARCs of the invention typically have significantly increased oxygen content relative to prior ARC compositions. Preferred ARCs of the invention comprise at least about 5 to at least about 50 mole percent oxygen. Particularly preferred ARCs of the invention comprise at least about 30 mole percent oxygen, still more preferably about 40 mole percent oxygen, still more preferably about 50 mole percent, most preferably about 60 mole percent oxygen. Such an increased oxygen content can be achieved by a variety of ways.

In a first preferred aspect of the invention, the oxygen content of the antireflective composition may be increased by addition of a high oxygen content additive. Such an additive preferably comprises at least about 40 mole percent oxygen, more preferably at least about 50 mole percent oxygen, still more preferably at least about 60 mole percent oxygen.

Additives for use in ARCs of the invention preferably comprise one or more small molecules, e.g., compounds having a molecular weight of less than about 3,000 daltons. Such additives may be polymeric or non-polymeric. In a preferred embodiment, the additive is an oligomer suitably having a molecular weight of from about 200 to 2,500 daltons.

WO 02/14954

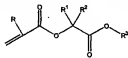
PCT/US98/25746

- 10 -

ARCs of the invention typically contain a chromophore that absorbs exposure radiation. The chromophore is preferably covalently bound to a main component of the ARC composition. The chromophores may be adapted to have a high oxygen content. In that way, the oxygen content of the entire ARC composition is increased by virtue of a particular monomer or polymer employed as the resin.

Preferably, ARC resins of the invention contain polyfunctionalized acrylic ester units, wherein the ester moiety linked to the carboxyl oxygen contains one or more oxygen atoms. For purposes of illustration, the ester moiety linked to the carboxyl oxygen of an ester moiety is the group R of the following formulae wherein the carboxyl oxygen is underlined:  $\text{-(C=O)O}\underline{\text{C}}\text{R}$ .

As discussed above, particularly preferred compounds for incorporation into ARC resins of the invention are monomers of the following formula:



wherein R is hydrogen or alkyl having 1 to about 8 carbon atoms, and preferably R is hydrogen or methyl; and R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each independently optionally substituted alkyl preferably having from 1 to about 10 carbon atoms, more preferably 1 to about 3 or 4 carbon atoms; or optionally substituted alkoxy having 1 to about 10 carbon atoms, more preferably 1 to about 3 or 4 carbon atoms. Particularly preferred R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> groups have one or two carbon atoms, i.e. optionally substituted methyl, ethyl, methoxy and ethoxy. Preferred substituents of substituted R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> groups are oxygen-containing moieties, e.g. hydroxyl; lower alkoxy such as C<sub>1-6</sub>alkoxy i.e. methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy; lower alkyl esters such as  $\text{-(C(=O)OC}_1\text{H}_{5-6})$  and

WO 02/04954

PCT/US01/25746

- 11 -

alkenyl such as acryyl ( $\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ) or allyl ( $\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{H}$ ). Other suitable substituents of substituted  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  and  $\text{R}^3$  groups include halo (F, Cl, Br, I),  $\text{C}_{1-4}$  alkyl,  $\text{C}_{1-4}$  alkenyl and the like.

- 5 Additional specifically preferred monomers to include in high oxygen content polymers or other additives of the invention include the following: for ARCs used with resins imaged at 248 nm, preferred monomers include e.g. ethylene glycol methyl ether methacrylate (EGMA), diethylene glycol-methylether methacrylate (DEGMA), and 2,3-dihydroxypropylmethacrylate (DHPMA), which preferably will be
- 10 polymerized with one or more monomers that contain an anthracene moiety; and for ARCs used with resins imaged at 193 nm, preferred monomers include e.g. 3-methoxy-4-acetoxystyrene, 4-nitrostyrene, 3-nitrostyrene, 4-nitrophenylmethacrylate, and the like.
- 15 Preferred resins of ARCs of the invention also are capable of reaction with the crosslinker component, e.g. by a hydroxy or carboxy moiety on the resin or a "masked" moiety such as an ester that can generate such a reactive group in the presence of acid or otherwise.
- 20 Preferred resins of antireflective composition resin binder of the invention include copolymers that can be provided by polymerizing two or more different monomers where at least one of the monomers includes a chromophore group.

- As noted above, ARCs of the invention preferably further comprise a
- 25 crosslinker that provide for crosslinking of the resin component. The crosslinker suitably can be thermally activated, i.e. a layer of the antireflective composition can be crosslinked upon thermal treatment of the ARC layer. Such crosslinking can provide a number of advantages, including reducing undesired intensifying of resist and ARC

layers, and providing enhanced adhesion through crosslinking between the ARC and resin layers.

The crosslinker can be comprised of a variety of materials, and preferably is an amine based material, such as a glycofill resin, particularly methoxy methylated glycofill resin. Preferably, the crosslinker component is of a relatively high oxygen content.

The preferred methoxy methylated glycofill can be prepared by known procedures. The compound is also commercially available under the tradename of Powderlink 1174 from the American Cyanamid Co.

Other suitable low basicity crosslinkers include hydroxy compounds, particularly polyfunctional compounds such as phenyl or other aromatic having two or more hydroxy or hydroxy alkyl substituents such as a  $C_{1-6}$  hydroxyalkyl substituents. Phenol compounds are generally preferred such as di-methanolphanol ( $C_6H_4(CH_2OH)_2$ ) and other compounds having adjacent (within 1-2 ring atoms) hydroxy and hydroxyalkyl substitution, particularly phenyl or other aromatic compounds having one or more methanol or other hydroxyalkyl ring substituents and at least one hydroxy group adjacent such hydroxyalkyl substituent. Such crosslinkers also have relatively high oxygen content, thereby further enhancing the ARC oxygen content.

ARCs of the invention also preferably comprise an acid or thermal acid generator to catalyze or otherwise promote the reaction between the resin binder and the crosslinking compound, enabling the crosslinking reaction to proceed at relatively lower temperatures.



A variety of known thermal acid generators are suitably employed such as e.g. 2,4,4,6-tetrabromocyclohexadienone, benzoin triacetate, 2-nitrobenzyl triethylate and other alkyl esters of organic sulfonic acids. Compounds that generate a sulfonic acid upon activation are generally suitable. Typically, a thermal acid generator is present in an antireflective composition in concentration of from about 0.5 to 15 percent by weight of the total of the dry components of the composition, more preferably about 2 percent by weight of the total dry components.

Also, rather than a thermal acid generator, an acid may be simply formulated into the antireflective composition, particularly for antireflective compositions that require heating to cure in the presence of acid so that the acid does not promote undesired reaction of composition components prior to use of the antireflective composition. Suitable acids include e.g. strong acids such as sulfonic acids such as toluene sulfonic acid and sulfonic acid, triflic acid, or mixtures of those materials.

The present invention also includes antireflective compositions that do not undergo significant cross-linking during intended use with a photoresist composition. Such non-crosslinking antireflective compositions need not include a crosslinker component or an acid or thermal acid generator for inducing or promoting a crosslinking reaction. In other words, such non-crosslinking antireflective compositions typically will be essentially free (i.e. less than about 1 or 2 weight percent) or completely free of a crosslinker component and/or acid source for promoting a crosslinking reaction.

Antireflective compositions of the invention may also comprise one or more photoacid generators (i.e. "PAG") that are suitably employed in an amount sufficient to inhibit or substantially prevent undesired notching or footing of an overcoated photoresist layer. In this aspect of the invention, the photoacid generator is not used as an acid source for promoting a crosslinking reaction, and thus preferably the photoacid

- generator is not substantially activated during crosslinking of the antireflective composition (in the case of a crosslinking ARC). In particular, with respect to antireflective compositions that are thermally crosslinked, the antireflective composition PAG should be substantially stable to the conditions of the crosslinking reaction so that the PAG can be activated and generate acid during subsequent exposure of an overcoated resist layer. Specifically, preferred PAGs do not substantially decompose or otherwise degrade upon exposure of temperatures of from about 140 or 150 to 190°C for 5 to 30 or more minutes.
- 10 For at least some antireflective compositions of the invention, antireflective composition photoacid generators will be preferred that can act as surfactants and coaggregate near the upper portion of the antireflective composition layer proximate to the antireflective composition/resist coating layers interface. Thus, for example, such preferred PAGs may include extended aliphatic groups, e.g. substituted or
- 15 unsaturated alkyl or allyl groups having 4 or more carbons, preferably 6 to 15 or more carbons, or fluorinated groups such as C<sub>12-18</sub>alkyl or C<sub>12-18</sub>alkenyl having one or preferably two or more fluoro substituents.
- Antireflective compositions of the invention also may contain additional dye compounds that absorb radiation used to expose an overcoated photoresist layer. Other optional additives include surface leveling agents, for example, the leveling agent available under the tradename Silwet 7604 from Union Carbide, or the surfactant FC 171 available from the 3M Company.
- 20 To make a liquid coating composition, the components of the antireflective composition are dissolved in a suitable solvent such as, for example, ethyl lactate or one or more of the glycol ethers such as 2-methoxyethyl ether (diglyme), ethylene glycol monomethyl ether, and propylene glycol monomethyl ether; solvents that have both ether and hydroxy moieties such as methoxy butanol, ethoxy butanol, methoxy

propanol and ethoxy propanol; esters such as methyl cellosolve acetate, ethyl cellosolve acetate, propylene glycol monomethyl ether acetate, dipropylene glycol monomethyl ether acetate and other solvents such as dibasic esters, propylene carbonate and gamma-butyro lactone. The concentration of the dry components in the solvent will depend on several factors such as the method of application. In general, the solids content of an antireflective composition varies from about 0.5 to 20 weight percent of the total weight of the antireflective composition, preferably the solids content varies from about 2 to 10 weight percent of the total weight of the antireflective composition.

A variety of photoresist compositions can be employed with the antireflective compositions of the invention, including positive-acting and negative-acting photoacid-generating compositions. Photoresists of the invention typically comprise a resin binder and a photoactive component, typically a photoacid generator compound.

Preferably, the photoresist resin binder has functional groups that impart alkaline aqueous developability to the images resist composition. Preferred are resin binders that comprise polar functional groups such as hydroxyl or carboxylate and the resin binder is used in a resist composition in an amount sufficient to render the resist developable with an aqueous alkaline solution.

Generally preferred resist resin binders are phenolic resins including phenol aldehyde condensation known in the art as novolak resins, homo and copolymers or alkaryl phenols and homo and copolymers of N-hydroxyphenyl-maleimides.

Examples of suitable phenols for condensation with a aldehyde, especially formaldehyde, for the formation of novolak resins include phenol; m-cresol; o-cresol; p-cresol; 2,4-xyleneol; 2,5-xyleneol; 3,4-xyleneol; 3,5-xyleneol; thymol and mixtures thereof. An acid catalyzed condensation reaction results in formation of a suitable novolak resin which may vary in molecular weight (Mw) from about 500 to 100,000

WO 02/4954

PCT/RM/25746

- 16 -

daltons. Poly(vinylphenols) may be prepared, e.g., as disclosed in U.S. Patent No. 4,439,516. Preferred resin binders and the preparation thereof are also disclosed in U.S. Patent No. 5,128,230.

- 5 Poly(vinylphenols) may be formed by block polymerization, emulsion polymerization or solution polymerization of the corresponding monomers in the presence of a catalyst. Vinylphenols useful for the production of polyvinyl phenol resins may be prepared, for example, by hydrolysis of commercially available coumarin or substituted coumarin, followed by decarboxylation of the resulting
- 10 hydroxy cinnamic acids. Useful vinylphenols also may be prepared by dehydration of the corresponding hydroxy alkyl phenols or by decarboxylation of hydroxy cinnamic acids resulting from the reaction of substituted or nonsubstituted hydroxybenzaldehydes with malonic acid. Preferred polyvinylphenol resins prepared from such vinylphenols have a molecular weight (Mw) range of from about 2,000 to
- 15 about 60,000 daltons.

- Copolymers containing phenol and nonaromatic cyclic alcohol units also are preferred resin binders for resins of the invention and may be suitably prepared by partial hydrogenation of a novolak or poly(vinylphenol) resin. Such copolymers and
- 20 the use thereof in photoresist compositions are disclosed in U.S. Patent No. 5,128,232 to Thackeray et al.

- Further preferred resin binders include resins formed from bis(hydroxymethylated) compounds, and block novolak resins. See U.S. Patents Nos. 5,130,410 and 5,128,230 where such resins and use of same in photoresist
- 25 compositions is disclosed. Additionally, two or more resin binders of similar or different compositions can be blended or combined together to give additive control of lithographic properties of a photoresist composition. For instance, blends of resins can

be used to adjust photospeed and thermal properties and to control dissolution behavior of a resist in a developer.

One suitable class of photoresists for use with ARCs of the invention are "conventional" positive-acting resists that comprise a photoacid generator and a resin binder component such as a novolac or poly(vinylphenol) or partially hydrogenated derivative thereof and wherein the photoactive component serves as a dissolution rate inhibitor. Photoactivation of a coating layer of the resist results in conversion of the photoactive component to an acidic material, rendering regions of the coating layer containing this acidic photoproduct comparatively more soluble in an aqueous alkaline developer solution than regions that contain only the intact (non-activated) photoactive component. The photoactive component typically used in these positive resists are quinone diazides such as 2,1,4-diacetonaphthoquinone sulfonic acid esters and 2,1,5-diacetonaphthoquinone sulfonic acid esters.

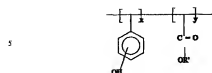
In particularly preferred aspects of the invention, ARCs of the invention are used with chemically amplified positive-acting resist compositions. A number of such resist compositions have been described, e.g., in U.S. Patents Nos. 4,968,581; 4,883,740; 4,810,613 and 4,491,628, all of which are incorporated herein by reference for their teaching of making and using chemically amplified positive-acting resists.

A particularly preferred chemically amplified photoresist for use with an ARC of the invention comprises in admixture a photoacid generator and a resin binder that comprises a copolymer containing both phenolic and non-phenolic units. For example, one preferred group of such copolymers has acid labile groups substantially, essentially or completely, only on non-phenolic units of the copolymer. One especially preferred copolymer binder has repeating units  $x$  and  $y$  of the following formula:

WO 02/14954

PCT/GB01/25346

- 18 -



wherein the hydroxyl group be present at either the ortho, meta or para positions throughout the copolymer, and R' is substituted or unsubstituted alkyl having 1 to about 18 carbon atoms, more typically 1 to about 6 to 8 carbon atoms. *Tert*-butyl is a generally preferred R' group. An R' group may be optionally substituted by e.g. one or more halogens (particularly F, Cl or Br), C<sub>1-4</sub> alkoxyl, C<sub>1-4</sub> alkynyl, etc. The units x and y may be regularly alternating in the copolymer, or may be randomly interspersed through the polymer. Such copolymers can be readily formed. For example, for resins of the above formula, vinyl phenols and a substituted or unsubstituted alkyl acrylate such as *t*-butylacrylate and the like may be condensed under free radical conditions as known in the art. The substituted ester moiety, i.e. R'-O-C(=O)-, moiety of the acrylate units serves as the acid labile groups of the resin and will undergo photoacid induced cleavage upon exposure of a coating layer of a photoresist containing the resin. Preferably the copolymer will have a Mw of from about 8,000 to about 50,000, more preferably about 15,000 to about 30,000 with a molecular weight distribution of about 3 or less, more preferably a molecular weight distribution of about 2 or less.

20

25

Non-phenolic resins, e.g. a copolymer of an alkyl acrylate such as *t*-butylacrylate or *t*-butylmethacrylate and a vinyl alicyclic such as a vinyl norbornyl or vinyl cyclohexanone compound, also may be used as a resin binder in compositions of the invention. Such copolymers also may be prepared by such free radical

30

WO 02/14954

PCT/US01/25746

- 19 -

polymerization or other known procedures and suitably will have a Mw of from about 8,000 to about 50,000, and a molecular weight distribution of about 3 or less.

Additional preferred chemically-amplified positive resists are disclosed in U.S. Patent 5,258,237 to Sinta et al.

5

Preferred negative-acting resist compositions for use with an ARC of the invention comprise a mixture of materials that will cure, crosslink or harden upon exposure to acid, and a photoacid generator.

10 Particularly preferred negative-acting resist compositions comprise a resin binder such as a phenolic resin, a crosslinker component and a photoactive component of the invention. Such compositions and the use thereof have been disclosed in European Patent Applications 0164248 and 0232972 and in U.S. Patent No. 5,128,232 to Thackorey et al. Preferred phenolic resins for use as the resin binder component  
15 include novolaks and poly(vinylphenols) such as those discussed above. Preferred crosslinkers include amine-based materials, including melamine, glycourils, benzoguanamine-based materials and urea-based materials. Melamine-formaldehyde resins are generally most preferred. Such crosslinkers are commercially available, e.g. the melamine resins sold by American Cyanamid under the trade names Cymel 300,  
20 301 and 303. Glycouril resins are sold by American Cyanamid under trade names Cymel 1170, 1171, 1172 and Powderlink 1174, urea-based resins are sold under the trade names of Isetite 60, 63 and 80, and benzoguanamine resins are sold under the trade name Cymel 1123 and 1125.

25 Suitable photoacid generator compounds of resists used with ARCs of the invention include the oxonium salts, such as those disclosed in U.S. Patent Nos. 4,442,197, 4,603,101, and 4,624,912, each incorporated herein by reference; and non-ionic organic photoactive compounds such as the halogenated photoactive compounds as in U.S. Patent 5,128,232 to Thackorey et al. and sulfonate photoacid

generators including sulfonated esters and sulfonyloxy ketones. See *J. of Photopolymer Science and Technology*, 4(3):337-340 (1991), for disclosure of suitable sulfonate PAGs, including benzoin tosylate, t-butylphenyl alpha-(p-toluenesulfonyloxy)-acetate and t-butyl alpha-(p-toluenesulfonyloxy)-acetate.

5 Preferred sulfonate PAGs are also disclosed in U.S. Patent 5,344,742 to Sinta et al.

As mentioned above, ARCs of the invention are particularly useful with photoresists that generate a strong acid photoproduct upon exposure such as a triflic acid, camphor sulfonate or other sulfonic acid, or other acid having a  $pK_a$  (25°C) of about 2 or less. Without wishing to be bound by theory, it is believed ARCs of the invention are particularly effective with such strong acid resists because the strong photogenerated acid will migrate from the resist and remain in the ARC layer to a lesser extent relative to a comparable ARC that contains a more basic crosslinker. That is, the low basicity crosslinkers of the invention will tie up strong photogenerated acids of an overcoated resist layer to a lesser extent than a more basic ARC crosslinker. As a result thereof, less acid loss from the resist layer will occur and resolution problems such as footing will be reduced.

Photoresists for use with an ARC of the invention also may contain other materials. For example, other optional additives include actinic and contrast dyes, sensitization agents, plasticizers, speed enhancers, etc. Such optional additives typically will be present in minor concentration in a photoresist composition except for fillers and dyes which may be present in relatively large concentrations such as, e.g., in amounts of from 5 to 30 percent by weight of the total weight of a resist's dry components.

In practice, an antireflective composition of the invention is applied as a coating layer to a substrate by any of a variety of methods such as spin coating. The antireflective composition, in general, is applied on a substrate with a dried layer



WO 02/14954

PCT/JP01/25746

- 21 -

thickness of between about 0.02 and 0.5  $\mu\text{m}$ , preferably a dried layer thickness of between about 0.04 and 0.20  $\mu\text{m}$ . The substrate is suitably any substrate conventionally used in processes involving photoresists. For example, the substrate can be silicon, silicon dioxide or aluminum aluminum oxide microelectronic wafers.

- 5 Gallium arsenide, ceramic, quartz or copper substrates may also be employed. Substrates used for liquid crystal display or other flat panel display applications are also suitably employed, for example glass substrates, indium tin oxide coated substrates and the like.
- 10 Preferably the antireflective layer is cured before a photoresist composition is applied over the ARC. Cure conditions will vary with the components of the ARC. Thus, if the composition does not contain an acid or acid generator, cure temperature and conditions will be more vigorous than those of a composition containing an acid or acid generator compound. Typical cure conditions are from about 120°C to 225°C for about 0.5 to 40 minutes. Cure conditions preferably render the ARC coating layer substantially insoluble to the photoresist solvent as well as an alkaline aqueous developer solution. Additionally, as discussed above, if the ARC includes a photoacid generator, the composition coating layer can be at least partially cured by exposing the coating layer to an effective amount of activating radiation (e.g., between about 10 to 20 300 mJ/cm<sup>2</sup>), followed by a post-exposure bake of from 50 to 225°C.
- After such curing a photoresist is applied over the surface of the ARC. As with application of the ARC, the photoresist can be applied by any standard means such as by spinning, dipping, meniscus or roller coating. Following application, the photoresist 25 coating layer is typically dried by heating to remove solvent preferably until the resist layer is tack free. Optionally, essentially no intermixing of the ARC layer and photoresist layer should occur.

The resist layer is then imaged with activating radiation through a mask in conventional manner, e.g., at 193 nm or 248nm. The exposure energy is sufficient to effectively activate the photoactive component of the resist system to produce a patterned image in the resist coating layer, more specifically, the exposure energy typically ranges from about 3 to 300 mJ/cm<sup>2</sup> depending upon the exposure tool. The exposed resist layer may be subjected to a post-exposure bake if desired to create or enhance solubility differences between exposed and unexposed regions of a coating layer. For example, negative acid hardening photoresists typically require post-exposure heating to induce the acid promoted crosslinking reaction, and many chemically amplified positive acting resists require post exposure heating to induce an acid promoted deprotection reaction. Typically post-exposure bake conditions include temperatures of about 50°C or greater, more specifically a temperature in the range of from about 50°C to 160°C.

The exposed resist coating layer is then developed, preferably with an aqueous based developer such as an inorganic alkali exemplified by tetrabutyl ammonium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, sodium carbonate, sodium bicarbonate, sodium silicate, sodium metasilicate, aqueous ammonia or the like. Alternatively, organic developers can be used. In general, development is in accordance with art recognized procedures. Following development, a final bake of an acid-hardening photoresist is often employed at temperatures of from about 100 to 150°C for several minutes to further cure the developed exposed coating layer areas.

The developed substrate may then be selectively processed on those substrates areas bare of photoresist, for example chemically etching or plating substrate areas bare of photoresist in accordance with procedures well known in the art. Suitable etchants include a hydrofluoric acid etching solution and a plasma gas etch such as an oxygen plasma etch. As detailed above, the plasma gas etch will remove the antireflective at an enhanced rate relative to prior compositions.

All documents mentioned herein are incorporated herein by reference. The following non-limiting examples are illustrative of the invention.

5       Example 1       Synthesis of methyl methacryloyloxycacetate.

      A 11. round bottom flask equipped with a magnetic bar and an addition funnel was cooled in an ice/water bath. To the flask were added 90.39 g (1.05 mol) of methacrylic acid and 106.25 g (1.05 mol) of triethylamine in sequence. The resulting colorless solution was warmed to room temperature and was treated with an acetone (250 mL) solution of methyl chloroacetate (108.52 g, 1 mol). White salts formed after 15 min. of mixing. The white suspension was stirred and heated at 45°C for 12 h. After the suspension was cooled to room temperature, the white salts were filtered off and the acetone solution was concentrated under reduced pressure, yielding a tan solution, which was diluted in 400 mL of hexane. The hexane solution was washed with 200 mL of saturated Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> solution and DI water (2 x 200 mL), then dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and concentrated under reduced pressure. Vacuum distillation (56°C/0.5 mm Hg) of the resulting tan solution resulted in 114 g (72% yield) of the colorless liquid of methyl methacryloyloxycacetate, which was identified and judged pure by <sup>1</sup>H NMR.

20

      Example 2.

      A polymer is prepared by reaction of methyl methacryloyloxycacetate and methyl acrylate monomers. A 300 mL round bottom flask equipped with a magnetic stirrer, nitrogen and vacuum inlet is charged with methyl methacryloyloxycacetate (molar excess) and methyl acrylate monomers, AIBN initiator and solvent (THF). The reaction solution is stirred until reaction completion, suitably at elevated temperatures.

25

      Example 3.

WO 02/14954

PCTRU00/25746

- 24 -

An antireflective composition of the invention is prepared by mixing the components, with component amounts expressed as parts by weight based on total weight of the liquid antireflective coating composition:

- 1) Resin: polymer of Example 2: 2.17%;
- 5 2) Crosslinker: 0.61% Powderlink 1174 (American Cyanamid);
- 3) Acid: 0.06% p-toluene sulfonic acid;
- 4) Photocid generator: 0.16% of *di-tert-butyl phenyl* iodonium  
camphorsulfonate;
- 5) Surfactant: 0.03% FC 171 (3M Co.);
- 10 6) Solvent: 18% ethyl lactate; 10% cyclohexanone; and 68.97%  
propylene glycol monomethyl ether.

The antireflective composition is spin coated onto a silicon wafer substrate and is baked on a vacuum hotplate at 1750°C for 60 seconds. Over this antireflective  
15 composition, DUV photoresist (such as sold under the trademark UVBIS and available  
from the Shipley Company) is applied by spin coating and the coated substrate is baked  
at 135°C for 60 seconds. The overcoated resist layer is then exposed to KrF excimer  
radiation (248 nm) through a photomask. The coated substrate is then baked on a  
vacuum hotplate and the resist layer developed with an alkaline aqueous developer.

20

The foregoing description of the invention is merely illustrative thereof, and it  
is understood that variations and modifications can be effected without departing from  
the scope or spirit of the invention as set forth in the following claims.

What is claimed is:

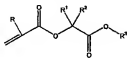
1. A coated substrate comprising:  
a substrate having thereon  
1) a coating layer of an antireflective composition, and  
2) a coating layer of a photoresist over the antireflective layer;  
wherein the antireflective composition comprises at least about 90 mole percent oxygen.
2. The coated substrate of claim 1 wherein the antireflective composition comprises at least about 40 mole percent oxygen.
3. The coated substrate of claim 1 wherein the antireflective composition comprises at least about 50 mole percent oxygen.
4. The coated substrate of claim 1 wherein the antireflective composition comprises at least about 60 mole percent oxygen.
5. The coated substrate of any one of claims 1 through 4 wherein the antireflective composition comprises a) a resin, b) an acid or thermal acid generator, and c) a crosslinker.
6. The coated substrate of any one of claims 1 through 5 wherein the antireflective composition further comprises an oxygen-containing additive.
7. The coated substrate of claim 6 wherein the additive has a molecular weight less than about 3,000 daltons.

WO 02/14954

PCT/US91/25746

- 26 -

8. The coated substrate of claim 6 wherein the additive is comprised of about 40 mole percent oxygen.
9. The coated substrate of claim 6 wherein the additive is an oligomer.
10. The coated substrate of any one of claims 1 through 9 wherein the antireflective coating composition comprises a resin that contains polymerized acrylate ester units, the ester moiety containing one or more oxygen atoms.
11. The coated substrate of claim 10 wherein the resin contains polymerized units of a monomer of the following formula:



wherein R is hydrogen or alkyl; and R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each independently optionally substituted alkyl or optionally substituted alkoxy.

12. The coated substrate of any one of claims 1 through 11 wherein the antireflective coating composition comprises a resin that has one or more chromophores, the chromophore substituted with one or more oxygen atoms.
13. The coated substrate of claim 12 wherein the chromophore is phenyl.
14. The coated substrate of claim 13 wherein the phenyl is substituted by an ester moiety.

15. The coated substrate of claim 12 wherein the chromophore comprises a monomer selected from the group consisting of *tert*-butoxystyrene, 2-hydroxy-3-phenoxymethylacrylate, and 2-phenoxymethylmethacrylate.

16. A coated substrate comprising:  
a substrate having thereon

- 1) a coating layer of an antireflective composition, and
  - 2) a coating layer of a photoresist composition over the antireflective layer;
- wherein the antireflective composition has an etch rate of at least about 25% greater than the photoresist composition in a standard plasma etch.

17. The coated substrate of claim 16 wherein the antireflective composition has an etch rate of up to about 60% greater than the photoresist composition in a standard plasma etch.

18. The coated substrate of claims 1 or 16 wherein the substrate is a microelectronic wafer, a flat panel display substrate or an optical-electronic substrate.

19. The coated substrate of claim 1 wherein the antireflective composition is one of any one of claims 2 through 15.

20. A method for forming a photoresist relief image on a substrate comprising:

- (a) applying on the substrate a layer of an antireflective composition,
- (b) applying a layer of a photoresist composition over the antireflective composition layer, and
- (c) exposing the photoresist layer to activating radiation and developing the exposed photoresist layer;

WG 02/14954

PCT/RU99/25746

- 28 -

wherein the antireflective composition comprises at least about 30 mole percent oxygen.

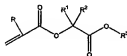
21. The method of claim 20 wherein the antireflective composition comprises at least about 40 mole percent oxygen.

22. The method of claim 20 wherein the antireflective composition further comprises an oxygen-containing additive.

23. The method of claim 22 wherein the additive is comprised of about 40 mole percent oxygen.

24. The method of claim 20 wherein the antireflective coating composition comprises a resin that contains polymerized acrylate ester units, the ester moiety containing one or more oxygen atoms.

25. The method of claim 24 wherein the resin contains polymerized units of a monomer of the following formula:



wherein R is hydrogen or alkyl; and R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are each independently optionally substituted alkyl or optionally substituted alkoxy.



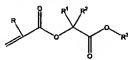
26. The coated substrate of claim 20 wherein the antireflective coating composition comprises a resin that has one or more chromophores, the chromophore substituted with one or more oxygen atoms.
27. The method of claim 26 wherein the chromophore is phenyl.
28. A method for forming a photoresist relief image on a substrate comprising:  
(a) applying on the substrate a layer of an antireflective composition,  
(b) applying a layer of a photoresist composition over the antireflective composition layer, and  
(c) exposing the photoresist layer to activating radiation and developing the exposed photoresist layer;  
wherein the antireflective composition has an etch rate of at least about 25% greater than the photoresist composition in a standard plasma etch.
29. The method of claim 28 wherein the antireflective composition has an etch rate of up to about 60% greater than the photoresist composition in a standard plasma etch.
30. An antireflective coating composition for use with an overcoated photoresist composition, wherein the antireflective composition comprises at least about 40 mole percent oxygen.
31. The antireflective coating composition of claim 30 wherein the antireflective composition comprises a) a resin, b) an acid or thermal acid generator, and c) a crosslinker.

WO 02/4954

PCT/US01/25746

- 30 -

32. The antireflective coating composition of claim 30 wherein the antireflective composition further comprises an oxygen-containing additive.
33. The antireflective coating composition of claim 32 wherein the additive has a molecular weight less than about 3,000 daltons.
34. The antireflective coating composition of claim 32 wherein the additive is comprised of about 40 mole percent oxygen.
35. The antireflective coating composition of claim 30 wherein the antireflective coating composition comprises a resin that contains polymerized acrylate ester units, the ester moiety containing one or more oxygen atoms.
36. The antireflective coating composition of claim 35 wherein the resin contains polymerized units of a monomer of the following formula:



wherein R is hydrogen or alkyl; and R', R' and R'' are each independently optionally substituted alkyl or optionally substituted alkoxy.

37. The antireflective coating composition of claim 30 wherein the antireflective coating composition comprises a resin that has one or more chromophores, the chromophore substituted with one or more oxygen atoms.

38. The antireflective coating composition of claim 37 wherein the chromophore is phenyl.

39. An antireflective coating composition for use with an overcoated photoresist composition, wherein the antireflective composition has an etch rate of at least about 25% greater than the photoresist composition in a standard plasma etch.

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
21 February 2002 (21.02.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/014954 A3

- (51) International Patent Classification: C03F 3/00  
(52) International Application Number: PCT/US01/07546  
(53) International Filing Date: 17 August 2001 (17.08.2001)  
(54) Filing language: English  
(56) Publication language: English  
(57) Priority Data: 17 August 2000 (17.08.2000) US 60/766,110  
(71) Applicant: SUPPLEY COMPANY, L.L.C., (US/CA), 435  
Paine Street, Manchester, MA 02102 (US).
- (81) Designated States (automatic): AE, AG, AL, AM, AZ, AU, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GR, GU, HK, HU, ID, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LA, LB, LC, LI, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MV, MW, MY, MZ, NI, NL, NO, NZ, PA, PE, PG, PH, PK, PL, PT, RU, SA, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TR, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (82) Designated States (optional): AS, AU, BZ, CA, CN, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GR, GU, HK, HU, ID, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LA, LB, LC, LI, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MV, MW, MY, MZ, NI, NL, NO, NZ, PA, PE, PG, PH, PK, PL, PT, RU, SA, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TR, TN, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(72) Inventor: Miki, Yoshio; 1646 Holbrook Avenue,  
Apt. #7, Springfield, CA 94083 (US); COLELY, Suzanne;  
221 Wilbur Street, Mansfield, MA 01903 (US); ALBA, M.  
Timothy, C.; 137 Centre Street, Sudbury, MA 01776 (US).

Published:  
with international search report  
(86) Date of publication of the international search report:  
4 July 2002

(74) Agent: CORLEISS, Peter, R. et al.; Edwards & Angell  
LLP, 1000, Broadway, Boston, IP Group, 700  
Box 9100, Boston, MA 02209 (US).

For inventor's address and other abbreviations, refer to the "Child  
and parent data and other abbreviations" appearing at the beginning  
of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/014954 A3

(56) Title: ANTIREFLECTIVE COATING COMPOSITIONS

(57) Abstract: The present invention provides a new light absorbing composition suitable for use in an antireflective coating ("ARC") with an improved index (n). The ARC of the invention has high refractive index and low absorption coefficient in the visible spectrum. The ARC of the invention has significantly increased oxygen content relative to prior compositions.

## 【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(13) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
21 February 2004 (21.02.2004)

PCT

(40) International Publication Number  
WO 02/014954 A3

- (51) International Patent Classification: C03F 7/09 (81) Designated States (Annotated): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BE, CA, CH, CN, CO, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, FR, GB, GR, GU, HK, HU, IL, IN, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LA, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NI, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PK, PL, PT, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, SM, SN, SV, TC, TD, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, VN, YU, ZA, ZW.
- (52) International Applications Number: PCT/US01/25146
- (53) International Filing Date: 17 August 2001 (17.08.2001)
- (54) Filing Language: English
- (55) Publication Language: English
- (56) Priority Data: 60/264,110 17 August 2000 (17.08.2000) US
- (57) Applicant: SHIPLEY COMPANY, L.L.C. (US) 020-435-435  
Parsippany, New Jersey, MA 07732 (US)
- (58) Inventors: MAO, Zhiluan; 1640 Redwood Avenue, Apt. #1, Sunnyvale, CA 94087 (US); COLEY, Suzanne; 121 Wilson Street, Needham, MA 02446 (US); CHAN, Ming; 121 Wilson Street, Needham, MA 02446 (US); CHAN, Ming; 121 Wilson Street, Needham, MA 02446 (US)
- (59) Agents: COBLESS, Peter, K. et al.; Edwards & Angell LLP, 1500, Riverside, Boston & Cambridge, IP Group, P.O. Box 1100, Boston, MA 02204 (US)

## Published:

with international search report

(58) Date of publication of the international search report: 4 July 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Glossary of Terms and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



(L)6020224/2563



WO 02/014954 A3

(54) Title: AMTEREPLICATIVE COATING COMPOSITIONS

(57) Abstract: The present invention provides new light absorbing compositions suitable for use as anti-reflection coating ("ARC") with an increased refractive index. ARCs of the invention are such materials that exhibit increased refractive index to standard photon systems. Preferred ARCs of the invention have significantly increased refractive index relative to prior compositions.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Pub. No.   
 International Application No.   
 PCT/JP 01/25746

C. Information on documents considered to be relevant		
Category	Number of document, with indication where appropriate, of the relevant paragraph	Relevant to claim(s)
A	J.D. MEADOR ET AL. : "Second-generation 193-nm bottom antireflective coatings (BARCs)" PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, Vol. 3909, no. 2, 1 March 2000 (2000-03-01), pages 1009-1018, IF002192314 USA page 1010; figure 1	1-39
A	US 6 087 068 A (M. SATO ET AL.) 11 July 2000 (2000-07-11) column 12; example 2	1-39

Form PCT/2001/13 (Computer-Implemented Search Report) - No. 4001

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/JP05 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos. 1-39

(1) Claims 1-15, 18-27, 30-38

Present claims 1-15, 18-27, and 30-38 relate to a composition, a coated substrate, and a method using this coated substrate, all being defined by reference to an antireflective composition with a certain oxygen content expressed in "mole percent oxygen" (at least 30 mole percent in claim 1; at least 40 mole percent in claim 2; at least 50 mole percent in claim 3; at least 60 mole percent in claim 4).

In the present context the use of the specific unit "mole percent oxygen" to express the oxygen content of an antireflective composition chemically does not make sense. The use of this unit is considered to lead to a lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT because it is not possible to understand what is meant by it, even in the light of the present description. In the only example of the present application (see Example 3 on page 26), the oxygen content of the antireflective composition is not even indicated, nor is its determination possible. The lack of clarity is such as to render a meaningful complete search impossible.

Consequently, the search has been restricted to a composition, a coated substrate, and a method using the coated substrate having the technical features disclosed in Example 3.

(2) Claims 16, 17, 28, 29, 39

Present claims 16, 17, 28, 29, and 39 relate to a composition, a coated substrate and a method using this coated substrate, all being defined by reference to a desirable characteristic or property, namely the antireflective composition has an etch rate of at least 25% (or 60%) greater than the photoreist composition in a standard plasma etch.

The claims cover all products and methods having this characteristic or property, whereas the application provides support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT for only a very limited number of such products and methods. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible.

Independent of the above reasoning, the claims also lack clarity (Article 6 PCT). An attempt is made to define the products or the method by reference to a result to be achieved. Again, this lack of clarity in the present case is such as to render a meaningful search over the whole of the claimed scope impossible.

Consequently, the search has been restricted to a composition, a coated substrate and a method using the coated substrate having the technical features disclosed in Example 3.



International Application No. PCT/05/01257/06

## FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCYSA/ 210

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(c) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				No. of cited documents for PCT/US 01/25746	
Information on patent family members					
Patent document cited in search report		Publication date	Patent number(s)	Publication date	
US 5677112	A	14-10-1997	DE 69400107 01	25-04-1996	
			DE 69400207 12	12-12-1996	
			EP 0636941 A1	01-02-1995	
			JP 7316268 A	05-12-1995	
			KR 256096 B1	01-06-2000	
US 5830624	A	03-11-1998	US 5576359 A	19-11-1996	
			KR 144420 B1	17-06-1998	
			KR 120168 B1	06-04-1999	
			CN 1119340 A, B	27-03-1996	
			DE 19525745 A1	18-01-1996	
US 6087068	A	11-07-2000	GB 2291257 A, A2	17-01-1996	
			JP 2731516 B2	25-03-1998	
			JP 8190283 A	23-07-1996	
			US 5989788 A	23-11-1999	
			JP 9292715 A	11-11-1997	
			DE 69702422 01	10-08-2000	
			DE 69702422 12	14-12-2000	
			EP 0803777 A1	29-10-1997	
			WE 1001421 A1	24-11-2000	
			KR 266731 B1	18-09-2000	
			KR 266736 B1	18-09-2000	
			KR 254078 B1	18-08-2000	
			US 5939510 A	17-08-1999	

\* For PCT/US 01/25746 patent family members (US 1/001)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Official Application no. PCI/US 01/25746	
Applicant's name and/or inventor's name		Publication date		Publication date	
US 5677112	A	14-10-1997	DE 69400107 B1	25-04-1998	
			DE 69400107 T2	12-12-1998	
			EP 0638941 A1	01-02-1995	
			JP 7316208 A	05-12-1995	
			KR 256996 B1	01-06-2000	
US 5830624	A	02-11-1998	US 5876359 A	19-11-1996	
			EX 144420 B1	17-06-1998	
			CN 1119340 A, B	06-04-1998	
			DE 19525745 A1	27-03-1996	
			GB 2201207 A, B	18-01-1996	
US 6087068	A	11-07-2000	JP 2731516 B2	17-01-1996	
			JP 8190203 A	25-03-1998	
			US 5989786 A	23-07-1996	
			JP 9292715 A	23-11-1999	
			DE 68762422 U1	11-11-1997	
			DE 68762422 T2	10-09-2000	
			EP 0603777 A1	14-12-2000	
			DE 1001421 A1	29-10-1997	
			KR 266731 B1	24-11-2000	
			GB 266732 B1	15-09-2000	
			KR 254876 B1	15-09-2000	
			US 5839510 A	15-04-2000	
				17-06-1999	

Form PCT/Int-Search Report (April 1992)

3

International Application No. PCT/JP03/0125766

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/JP03/0125766

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(c) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an international Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/JP/ 210

## Continuation of Box 1.2

Claims Nos.: 1-39

## (1) Claims 1-15, 18-27, 30-38

Present claims 1-15, 18-27, and 30-38 relate to a composition, a coated substrate, and a method using this coated substrate, all being defined by reference to an antireflective composition with a certain oxygen content expressed in "mole percent oxygen" (at least 38 mole percent in claim 1; at least 40 mole percent in claim 2; at least 50 mole percent in claim 3; at least 60 mole percent in claim 4).

In the present context the use of the specific unit "mole percent oxygen" to express the oxygen content of an antireflective composition chemically does not make sense. The use of this unit is considered to lead to a lack of clarity within the meaning of Article 6 PCT because it is not possible to understand what is meant by it, even in the light of the present description. In the only example of the present application (see Example 3 on page 24), the oxygen content of the antireflective composition is not even indicated, nor is its determination possible. The lack of clarity is such as to render a meaningful complete search impossible.

Consequently, the search has been restricted to a composition, a coated substrate, and a method using the coated substrate having the technical features disclosed in Example 3.

## (2) Claims 16, 17, 28, 29, 39

Present claims 16, 17, 28, 29, and 39 relate to a composition, a coated substrate and a method using this coated substrate, all being defined by reference to a desirable characteristic or property, namely the antireflective composition has an etch rate of at least 25% (or 60%) greater than the photoresist composition in a standard plasma etch.

The claims cover all products and methods having this characteristic or property, whereas the application provides support within the meaning of Article 6 PCT and/or disclosure within the meaning of Article 5 PCT for only a very limited number of such products and methods. In the present case, the claims so lack support, and the application so lacks disclosure, that a meaningful search over the whole of the claimed scope is impossible.

Independent of the above reasoning, the claims also lack clarity (Article 6 PCT). An attempt is made to define the products or the method by reference to a result to be achieved. Again, this lack of clarity in the present case is such as to render a meaningful search over the whole of the claimed scope impossible.

Consequently, the search has been restricted to a composition, a coated substrate and a method using the coated substrate having the technical features disclosed in Example 3.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		No. of cited applications: 10 PCT/US 01/25746
SUBSEQUENT DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Number of documents, with representative titles, of the relevant passages	Reference to document
A	J.O. MEADOR ET AL.: "Second-generation 383-nm diode laser antireflective coatings (SARCs)" PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, vol. 3009, no. 2, 1 March 2000 (2000-03-01), pages 1009-1018, XP002192314 USA page 1010; figure 1	1-39
A	US 6 087 068 A (N. SATO ET AL.) 11 July 2000 (2000-07-11) column 12; example 2	1-39

Form PCT/IB/98-1 (2nd edition of April 2003) (July 2003)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MC,MX,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ジビアオ マオ  
アメリカ合衆国 カルフォルニア州 94087 サニーベイル ホレンベック・アベニュー 1  
640 アパートメント 7

(72)発明者 スザンネ コレイ  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 02048 マンスフィールド ウィロウ・ストリート  
251

(72)発明者 ティモシー・ジー・アダマス  
アメリカ合衆国 マサチューセッツ州 01776 スドベリー ダットン・ロード 137

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB14 AB16 AC08 AD01 AD03 DA34 FA39  
5F046 PA07